



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Anđelić

**DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS  
AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC  
SEA**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivana Anđelić

# **RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:  
Dr. sc. Slavica Matijević  
Dr. sc. Ivana Ujević

Zagreb, 2015.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Anđelić

# **DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC SEA**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:  
Dr. Slavica Matijević  
Dr. Ivana Ujević

Zagreb, 2015

*Zahvaljujem*

*Mentoricama dr. sc. Slavici Matijević, v. zn. sur. i  
dr. sc. Ivani Ujević, v. zn. sur. na ukazanom  
povjerenju i podršci tijekom izrade ovog rada.*

*Prof. dr. sc. Vlasti Drevenkar i izv. prof. dr. sc. Vesni Petrović Peroković  
na pažljivom čitanju i korisnim savjetima koji su omogućile da ovaj rad dobije svoj konačni  
oblik.*

*Posebno hvala kolegama Instituta za oceanografiju u Splitu na  
ugodnoj radnoj atmosferi i podršci koju su mi pružali za čitavo vrijeme izrade ovog rada.*

*Dr. sc. Danijeli Bogner na stručnoj pomoći, prijateljskoj podršci i razumijevanju.*

*Neizmjerno sam zahvalna svojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi, vjeri i podršci na mom  
životnom putu.*

# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Bisfenol A</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva.....	3
2.1.2. Potrošnja i uporaba BPA.....	4
2.1.3. Zakonska regulativa.....	5
2.1.4. BPA u okolišu.....	6
<b>2.2. BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari</b> .....	<b>8</b>
2.2.1. Razgradnja BPA.....	10
2.2.2. Raspodjela BPA u vodenom okolišu.....	11
2.2.3. Utjecaj BPA na morske organizme.....	17
<b>2.3. Jadransko more</b> .....	<b>18</b>
2.3.1. Morfološke i sedimentološke karakteristike.....	18
2.3.2. Fizikalne karakteristike morskih ekosustava.....	19
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. Područje istraživanja</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2. Uzorkovanje sedimenta i suspendirane tvari</b> .....	<b>29</b>
3.2.1. Uzorkovanje sedimenta.....	29
3.2.2. Uzorkovanje suspendirane tvari.....	31
<b>3.3. Analiza BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari</b> .....	<b>32</b>
3.3.1. Kemikalije.....	32
3.3.2. Instrumenti i pribor.....	32
3.3.3. Priprava uzoraka sedimenta i suspendirane tvari za analizu BPA.....	32
3.3.4. Ekstrakcija BPA iz sedimenta i suspendirane tvari.....	33
3.3.5. Radni uvjeti tekućinskokromatografske analize.....	35
3.3.6. Standardne otopine za određivanje BPA u ekstraktima sedimenta i suspendirane tvari.....	35
<b>§ 4. REZULTATI</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1. Okolišni parametri</b> .....	<b>38</b>
4.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica.....	38

4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u sedimentu.....	42
4.1.3. Fosfor u sedimentu.....	45
4.1.4. Udio organske tvari u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca .....	48
<b>4.2. BPA u sedimentu.....</b>	<b>49</b>
4.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora .....	49
4.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu .....	52
4.2.3. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sedimentu .....	55
4.2.4. Vremenske promjene u vertikalnoj raspodjeli BPA u sedimentu.....	60
<b>4.3. BPA u suspendiranoj tvari.....</b>	<b>62</b>
<b>§ 5. RASPRAVA.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1. Okolišni parametri .....</b>	<b>67</b>
5.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica .....	67
5.1.2. Organski ugljik u sedimentu .....	67
5.1.3. Organska tvar u sedimentu.....	68
5.1.4. Fosfor u sedimentu.....	69
5.1.5. Organska tvar u suspendiranoj tvari.....	71
<b>5.2. BPA u sedimentu.....</b>	<b>71</b>
5.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora .....	71
5.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu .....	75
5.2.3. Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu .....	75
<b>5.3. BPA u suspendiranoj tvari.....</b>	<b>76</b>
5.3.1. Prostorna raspodjela .....	76
5.3.2. Sezonska raspodjela.....	77
<b>5.4. Odnos okolišnih parametara i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari .....</b>	<b>77</b>
5.4.1. Korelacija masenih udjela BPA s veličinom čestica sedimenta .....	77
5.4.2. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem organskog ugljika i organske tvari u sedimentu.....	78
5.4.3. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem fosfora u sedimentu.....	78
5.4.4. Rojna analiza rezultata .....	78
<b>§ 6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>81</b>
<b>§ 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....</b>	<b>83</b>
<b>§ 8. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>84</b>
<b>§ 10. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>IX</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### RASPODJELA BISFENOLA A U SEDIMENTU I SUSPENDIRANOJ TVARI JADRANSKOG MORA

Ivana Anđelić  
Institut za oceanografiju i ribarstvo,  
Ulica Ivana Meštrovića 63, 21 000 Split

Udjeli bisfenola A (BPA) određeni su u sedimentu skupljenom na 35 postaja na Jadranu (kanali, estuarij, zaljevi, otvoreno more i luke) te u suspendiranoj tvari skupljenoj u Kaštelanskom zaljevu u periodu od 1999. do 2014. godine. U sedimentima je određen i granulometrijski sastav te maseni udjeli organske tvari i organskog ugljika. Maseni udjeli BPA su u sedimentu bili u rasponu od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $69,99 \text{ g kg}^{-1}$ , a u suspendiranoj tvari od  $1,84 \text{ g kg}^{-1}$  do  $103,06 \text{ g kg}^{-1}$ . Najviši maseni udio BPA određen je na postajama izloženim antropogenim utjecajima: u Kaštelanskom zaljevu, u luci Split te u području Bakarskog zaljeva i estuarija Krke. Analizom mjesečne raspodjele udjela BPA utvrđeno je da nema izraženih sezonskih oscilacija udjela BPA u sedimentu kao ni u suspendiranoj tvari. Usporedba rezultata analize BPA u sedimentu kroz duže razdoblje na većini je postaja pokazala porast masenih udjela BPA. Istraživanje je pokazalo da ne postoji direktna veza između sitnozrnatih frakcija u sedimentu i udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobičajene povezanosti između udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drukčije porijeklo BPA i kemija BPA u sedimentu koja je bitno različita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

(91 stranica, 51 slika, 14 tablica, 110 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)  
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Glavne riječi: bisfenol A/ HPLC /Jadransko more/ sediment / suspendirana tvar

Mentor: Dr. sc. Slavica Matijević, v. zn. sur.

Dr. sc. Ivana Ujević, v. zn. sur.

Ocjenitelji: Dr. sc. Vlasta Drevenkar, zn. savj. i nasl. red. prof.

Dr. sc. Slavica Matijević, v. zn. sur.

Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Rad prihvaćen: 24.06.2015.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### DISTRIBUTION OF BISPHENOL A IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE ADRIATIC SEA

Ivana Anđelić  
Institute of Oceanography and Fisheries  
Tkalčićeva 63, 21 000 Split

BPA mass fractions were determined in the sediments of 35 sites in the Adriatic Sea (channels, bays, open sea and city harbours) as well as in the suspended matter at the Ka-tela Bay during 1999 to 2014 period. Sediment granulometric composition and content of organic matter and organic carbon were also analyzed. Mass fractions of BPA in sediments ranged between 1,05 g kg<sup>-1</sup> and 69,99 g kg<sup>-1</sup>, and in suspended matter between 1,84 g kg<sup>-1</sup> and 103,06 g kg<sup>-1</sup>. The highest BPA mass fractions were found in areas under anthropogenic impacts: in Ka-tela Bay, Split city harbour, Bakar Bay and Krka River estuary. Monthly analysis of BPA distribution indicated no seasonal oscillations of BPA mass fractions in sediments and suspended matter. Comparison of results of BPA analysis during a longer period indicated an increase in BPA mass fractions in sediments at the majority of sampling sites. The research revealed the lack of a direct link between the fine grain fractions in the sediment and the mass fractions of BPA, as has been assumed in the hypothesis of the dissertation following the usual relationship between the proportion of organic matter, organic carbon, phosphorus and fractions of silt or clay. The reason is probably completely different origin of BPA and its chemistry in the sediment that is significantly different from the cycle of biogenic elements in the marine ecosystem.

(91 pages, 51 figures, 14 tables, 110 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: Adriatic Sea/ bisphenol A/ HPLC/ sediment/ suspended matter

Supervisor: Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate  
Dr. Ivana Ujević, Senior Research Associate

Reviewers: Dr. Vlasta Drevenkar, Senior Scientist and Professor  
Dr. Slavica Matijević, Senior Research Associate  
Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Thesis accepted: 24.06.2015.



## § 1. UVOD

Bisfenol A je organski spoj prvi put sintetiziran po etkom 20-tog stolje a,<sup>1</sup> a masovna mu proizvodnja po inje 50-tih godina kada je postupak sinteze polikarbonatne plastike, u kojem je BPA reaktant, patentiran u Europi i SAD-u.<sup>2</sup> Osim u sintezi polikarbonata koristi se u proizvodnji epoksidnih smola, termo papira, bromiranih derivata i polivinil-klorida.<sup>3</sup> Devedesetih godina pro-log stolje a otkriveno je da BPA moe iz materijala koji ga sadrfe prije i u okolni medij.<sup>4</sup> BPA spada u skupinu endokrino aktivnih tvari, a istraflivanja su pokazala da utje e na zdravlje i razvoj ljudi i flivotinja.<sup>5,6</sup>

Zna ajne se koli ine BPA nalaze u okoli-u, najvi-e u vodi i suspendiranoj tvari, i zatim u tlu i sedimentu.<sup>7</sup> Najzna ajniji na in unosa BPA u morski okoli– su industrijske i komunalne otpadne vode. One i– enje s BPA isklju ivo je posljedica ljudskog djelovanja. U literaturi je relativno mali broj podataka o BPA u morskim sedimentima i suspendiranoj tvari, a za podru je hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o BPA u morskom okoli-u.

### *Svrha rada*

**Svrha** istraflivanja u okviru ovog rada bila je istrafliti prisutnost BPA u morskom sedimentu i suspendiranoj tvari hrvatske strane Jadrana te njegovu prostornu i vremensku raspodjelu. Na temelju toga fljeljelo se procijeniti antropogeni pritisak na istraflivanom podru ju i eventualni rizik od BPA za zdravlje ljudi i flivotinja.

**Ciljevi** ovog rada bili su:

- ustanoviti sadrflaj te prostornu i vremensku raspodjelu BPA u morskim sedimentima,
- ustanoviti vertikalnu raspodjelu BPA u jezgrama sedimenata priobalja i otvorenog mora hrvatskog dijela Jadrana,
- ustanoviti sadrflaj i raspodjelu BPA u suspendiranoj tvari Ka-telanskog zaljeva,
- odrediti odnos masenih udjela BPA i sadrflaja organske tvari i organskog ugljika u sedimentima te granulometrijskog sastava sedimenata,

- prema sadržaju BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari procijeniti antropogeni utjecaj na istraživanim postajama.

**Hipoteze** koje su postavljene:

- vremenska raspodjela BPA u skladu je s povećanom uporabom polikarbonatnih materijala u periodu istraživanja (1999. do 2014.),
- vertikalna raspodjela BPA po dubini jezgri sedimenata pokazuje viši sadržaj BPA u površinskim slojevima,
- sadržaj BPA viši je u suspendiranoj tvari nego u sedimentu zbog većeg sadržaja organske tvari i udjela sitnozrnate frakcije u suspendiranoj tvari,
- sadržaj BPA viši je u područjima pod izraženim antropogenim utjecajem,
- sadržaj BPA pozitivno korelira sa sadržajem organske tvari i organskog ugljika u sedimentu i suspendiranoj tvari.

Za postaje istraživanja odabrano je 35 lokacija pod različitim stupnjem antropogenog pritiska (područja luka, zatvorenih zaljeva, estuarija i otvorenog mora). Sedimenti su uzorkovani u razdoblju od 1999. do 2014. godine, a uporabom gravitacijskog korera odnosno grabila ili plastične cijevi korera. Ovisno o lokaciji, uzorci su skupljani s broda ili uz pomoć autonomnog ronioca. Jezgre sedimenata podijeljene su na poduzorke koji su smrznuti do daljnje obrade u laboratoriju. Prije analize BPA u sedimentima, poduzorci su liofilizirani i prosijani. Uzorci suspendirane tvari su u razdoblju od 2000. do 2002. godine prikupljeni pomoću stupica za sediment s četiri postaje u Kaštelanskom zaljevu uz pomoć autonomnog ronioca. Prikupljena suspendirana tvar je liofilizirana i pohranjena za daljnju analizu BPA.

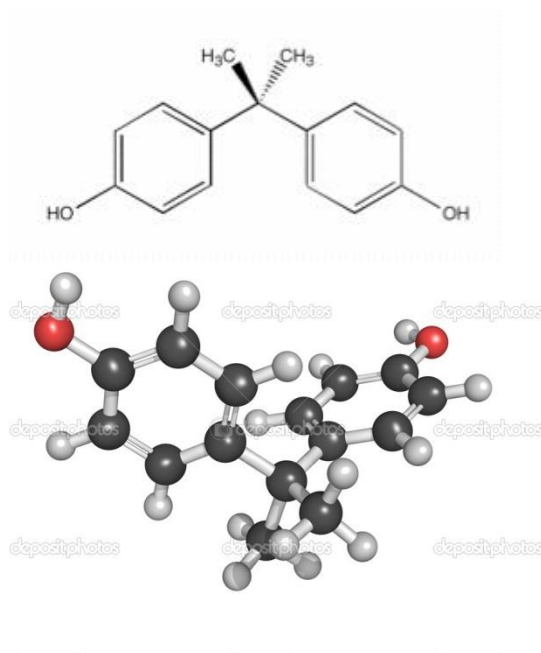
BPA je iz uzoraka ekstrahirana ultrazvučnom ekstrakcijom, a ekstrakti su nakon obrade analizirani tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz fluorescencijski detektor.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Bisfenol A

#### 2.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva

Bisfenol A je organska molekula kemijske formule  $C_{15}H_{16}O_2$  i molekulske mase 228,29 g  $mol^{-1}$ . Sintetizira se kondenzacijom fenola i acetona uz kiselinu kao katalizator. Prema nomenklaturi koju preporuča Međunarodna unija za istu i primijenjenu kemiju (IUPAC) ime mu je 4-[2-(4-hidroksifenil)propan-2-il]fenol, a u literaturi se još može naći i pod imenima 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan, 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan. Na slici 1 prikazana je kemijska struktura BPA.



Slika 1. 2D i 3D struktura BPA

BPA je pri standardnim uvjetima u krutom stanju u obliku kristala ili pahulja<sup>8,9</sup> i slabog je mirisa poput fenola.<sup>8</sup> Temperatura tališta mu je od 150 °C do 155 °C,<sup>7</sup> temperatura vrelišta od 360 °C do 398 °C,<sup>10</sup> gustoća pri 25 °C 1,195 kg L<sup>-1</sup>,<sup>9</sup> a napon pare pri standardnim uvjetima 5,3 · 10<sup>-6</sup> Pa.<sup>10</sup>

BPA je umjereno hidrofoban spoj iji je koeficijent razdjeljenja u sustavu oktanol-voda ( $\log K_{ow}$ ) 3,32.<sup>11</sup> Neznatno je polaran s obzirom na dvije hidroksilne skupine. Topljiv je u octenoj kiselini,<sup>12</sup> lufnatim vodenim otopinama, alkoholu, acetonu,<sup>8</sup> benzenu i detil-eteru. Slabije se otapa u vodi, 120 do 300 mg L<sup>-1</sup>.<sup>10</sup>

Konstanta disocijacije ( $pK_a$ ) BPA izme u je 9,59 i 11,30,<sup>10</sup> pa je BPA u otopinama pH nifleg od 7 u nedisociranom obliku. Granica detekcije BPA pri analizi teku inskom kromatografijom visoke djelotvornosti nifla je uporabom fluorescencijskog nego UV-detektora.<sup>13</sup>

### 2.1.2. Potrošnja i uporaba BPA

Prema dostupnim podacima svjetska proizvodnja BPA biljeffi konstantan rast (Tablica 1) te se od 70-tih godina pro-log stolje a do danas pove ala gotovo 20 puta. Proizvodnja BPA u 2012. godini dosegla je 4,6 milijuna tona, pri emu je iskori-teno samo 80 % proizvodnih kapaciteta.<sup>14</sup>

**Tablica 1.** Godi-nja svjetska proizvodnja BPA u milijunima tona

Godina	BPA / 10 <sup>6</sup> t	Lit. ref.
kasne 1970.-te	0,23	Vogel <sup>2</sup>
1993.	0,64	Staples i sur. <sup>7</sup>
2002.	3,2	Tsai <sup>3</sup>
2006.	3,8	Plastics Europe <sup>16</sup>
2011.	4,4	Merchant Research and Consulting Ltd. <sup>14</sup>
2012.	4,6	Merchant Research and Consulting Ltd. <sup>14</sup>

Azijske drflave najve i su svjetski proizvo a i BPA (Tajvan, Kina, Juflna Koreja i Japan), ali i potro-a i, a slijede ih SAD i Njema ka. Svjetska trgovinska razmjena BPA u 2011. godini bila je vi-a od 2,45 milijardi dolara, a trfli-te BPA pokazuje stabilan rast uglavnom zbog pove ane potrafnje i planskog pove anja proizvodnih kapaciteta. Predvi a se

da je godišnja proizvodnja BPA u 2015. godini prema izveštaju iz 2015. godine iznosila 5,4 milijuna tona.<sup>14</sup>

Prema izvješću iz Europske unije za 2005./2006. godinu, godišnja proizvodnja BPA bila je 1,15 milijuna tona od čega je 75 % uporabljeno za proizvodnju polikarbonata, a 15 % za proizvodnju epoksidnih smola.<sup>15</sup>

BPA se danas najviše koristi u proizvodnji polikarbonata, amorfne, transparentne polimera otpornog na udarce, povišenu temperaturu i izvore UV-zračenja. Od polikarbonata se izrađuju: kompaktni diskovi (CD), digitalni video diskovi (DVD), osobne iskaznice i igračke. Koristi se u automobilske industrije, za izgradnju staklenika, izradu letaka i za pakiranje za artikla koji dolaze u dodir s hranom. Od polikarbonata su se dugo izrađivale boce za piće i hranu, ali je to u Kanadi, SAD-u i EU posljednjih godina zabranjeno. Polikarbonat se i dalje koristi za izradu velikih rashladnih spremnika za vodu, pribora za jelo, kalupa za kolače, posuđa i kuhinjskih pomagala. Također se ponegdje koristi za izradu cijevi za vodu u javnoj vodovodnoj mreži. Zabilježeno je da se 3 % od ukupne proizvodnje polikarbonata koristi u proizvodnji medicinske opreme kao što su aparati za autotransfuziju, filtri, cijevi za intubaciju, pumpe, kirurški instrumenti, oprema za dijalizu i sl.<sup>15</sup>

Epoksidne smole, materijal za koji se proizvodnju koriste velike količine BPA, su polimer s izvrsnim mehaničkim svojstvima te visokom temperaturnom i kemijskom otpornošću. Primjenjuje se za oblaganje limenki za pohranu hrane, u zubnim plombama, u elektroničkim i električnim dijelovima, električnim izolatorima, plastičnim materijalima i drugim vlaknima i aditivima u građevini.<sup>15</sup>

BPA se primjenjuje i u proizvodnji termopapira, polivinil-klorida, u materijalima koji služe za pakiranje od poflora, poliarilata, polieterimida, polisulfonskih smola i sl.<sup>15</sup>

### 2.1.3. Zakonska regulativa

BPA u organizmima uvijek i flivotinja može oponašati hormone, odnosno njihovo endokrino djelovanje. S obzirom na njegov potencijal da ugrozi zdravlje uvijek Europska unija, SAD i Kanada donijele su zakonsku regulativu kojom se definira tolerantni dnevni unos, migracijski limit BPA iz ambalage u hranu te uporaba materijala koji sadrže BPA za izradu predmeta koji koriste mala djeca.

U Europi je za regulativu je zadužena EFSA (engl. *European Food Safety Agency*) prema čijim je novim smjernicama iz siječnja 2015. dopušteni dnevni unos BPA u organizam svakog čovjeka 4 µg po kilogramu tjelesne mase – to je znatno manje od prethodnih 50 µg kg<sup>-1</sup>. Prema mišljenju EFSA-inih stručnjaka to je još uvijek 3 do 5 puta manje od mogućeg dnevnog unosa.<sup>17</sup> EFSA je 2011. godine zabranila korištenje materijala koji sadrže BPA za izradu boca za dječju hranu te je postavila migracijski limit od 0,6 mg kg<sup>-1</sup> – to je maksimum koji smije prijeći iz ambalage u hranu.<sup>18</sup> Kod dječjih igračaka namijenjenih djeci staroj do 36 mjeseci migracijski limit je 0,1 mg L<sup>-1</sup>.<sup>19</sup> Kanada je 2009. godine među prvima zabranila uporabu polikarbonatnih boca za dječju hranu. SAD je također zabranio uporabu materijala koji sadrže BPA za proizvodnju boca za dječju hranu te odredio najveću prihvatljivu (referentnu) dozu od 50 µg po kilogramu tjelesne mase dnevno.<sup>20</sup> U europskoj Okvirnoj direktivi o vodama (engl. *Water Framework Directive*, WFD) BPA je naveden kao supstancija koja nije opasna za vodene organizme, ali je to mišljenje trenutno na reviziji.<sup>21</sup>

#### 2.1.4. BPA u okolišu

BPA je spoj koji pokazuje endokrino djelovanje, a njegovo prisustvo u okolišu isključivo posljedica ljudskog djelovanja. Sintetiziran je početkom 20. stoljeća,<sup>1</sup> a 1930.-ih godina istraživana su njegova endokrina svojstva.<sup>22</sup> Primjenu u industriji nalazi početkom 1960.-ih godina u proizvodnji plastičnih masa danas poznatih pod imenom polikarbonati.<sup>2</sup> Tijekom godina njegova se primjena proširila na proizvodnju epoksidnih smola, termopapira, polivinil-klorida i sl.<sup>23</sup> Kirshnan i sur.<sup>4</sup> slučajno su otkrili da se BPA ispušta iz polikarbonatnih posuda. S obzirom na endokrinu aktivnost ovog spoja, pokrenut je niz istraživanja koja su potvrdila ispuštanje BPA iz materijala koji ga sadrže.<sup>4,24,26</sup>

BPA u okoliš dospijeva ispuštima iz gradske kanalizacije, industrijskim vodama, curenjem iz odlagališta otpada, spaljivanjem otpada te kao posljedica raspada proizvoda odbačenih u okoliš, a koji u svom sastavu imaju BPA. U SAD-u je procijenjeno da je tijekom 2007. godine u okoliš ispušteno 514 tona ovog spoja.<sup>20</sup> Prema podacima u Europskoj uniji, godišnje se u zrak ispusti 14,5 tona BPA, najviše na mjestima proizvodnje tog spoja kao i proizvoda za koju se proizvodnju koristi. U vode se ispusti 414 tona i to najviše putem

otpadnih voda iz pro ista a (369,5 tona). Koli ine BPA otpu-tene u okoli- spaljivanjem otpada smatraju se na podru ju EU zanemarivim u odnosu na druge izvore zaga enja<sup>23</sup>.

BPA je kemikalija špseudo kontinuiranoš prisutna u okoli-u, jer ima kratko vrijeme poluraspada, ali se u okoli- ispu-ta kontinuirano.<sup>27</sup> Prema Cousins i sur.<sup>10</sup> svega 1 % BPA ispu-tenog u okoli-dospijeva u atmosferu gdje se fotooksidacijom brzo raspada. Približno 50 % ispu-tenog BPA nalazi se u vodi i suspendiranoj tvari, 25 % u tlu, a 25 % u sedimentu, te manje od 1 % u bioti. Prema literaturnim podacima faktori biokoncentracije BPA su u rasponu od 5 do 226 -to ga svrstava u tvari s niskim potencijalom bioakumulacije u morskim organizmima.<sup>7,10</sup>

Iako je udio BPA u atmosferi relativno mali, koncentracije BPA u zraku ipak su mjerljive.<sup>10</sup> U zraku se nalazi prisutan u sastavu partikularne tvari, -to je i o ekivano s obzirom na njegov mali napon para kao i injenice da se u plinovitoj fazi fotooksidacijom brzo raspada (vrijeme poluraspada BPA je <4 sata).<sup>10,28</sup>

U vodu i sediment BPA najvi-e dospijeva otpadnim vodama te curenjem iz odlagali-ta. Zna ajne koncentracije/udjeli BPA u vodi/sedimentu prona ene su u blizini ispusta iz pro ista a. Istraflivanja su pokazala da brzina raspada polikarbonatnih materijala u vodenom okoli-u pozitivno korelira s pove anjem saliniteta. Na proces raspada pozitivno utje e i povi-enje temperature vode te dufla izloflenost polikarbonatnog materijala vanjskim utjecajima.<sup>29</sup> Na razgradnju i raspodjelu BPA u morskom okoli-u izme u ostalog utje u temperatura, salinitet i pH.<sup>30</sup>

## 2.2. BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

Pod terminom sedimenti podrazumijevamo mekane, rasute i nelitificirane taloge.<sup>31</sup> Taloci nastaju tro-enjem stijena, precipitacijom iz otopina ili iz ostataka organizama. Obzirom na veličinu, zrna sedimenta se prema Wentworthu<sup>32</sup> dijele na bljunak (>2 mm), pijesak (2 mm do 63 μm), silt (63 μm do 4 μm) i glinu (< 4 μm). Morski sediment se sastoji od organskog i anorganskog dijela. Anorganski dio primarno čine minerali, a organski se može podijeliti u kondenzirani i amorfni dio. Iako organski dio čini mali udio (do 5 %) u ukupnoj masi sedimenta, on ipak dominira procesima sorpcije (apsorpcije i adsorpcije), distribucije, transporta te biološke razgradnje organskih zagađivača.<sup>33,36</sup> Na amorfnom dijelu organske tvari, kojeg čine djelomično razgrađeni ili pregrađeni biopolimeri (lignini, polisaharidi i sl.), lipoproteini, aminokiseline te huminske i fulvinske tvari, zbiva se apsorpcija zagađivača. Kondenzirani dio čine ugljen, kerogen, te čvrsti ugljik, kojeg čine ostaci nepotpunog izgaranja fosilnih goriva. Kondenzirani se dio u literaturi navodi i kao čvrstaklasti, jer su molekularna gibanja ograničena zbijenim, kondenziranim, okolišem. Ovaj je dio organske tvari manje polaran i sadrži veći udio aromatskih struktura<sup>33</sup> te se na njemu zagađivači adsorbiraju.<sup>37</sup>

Sastav organske tvari u sedimentu razlikuje se s obzirom na veličinu čestica. pa u pijesku organsku tvar čine svježe ili jedva razgrađeni ostaci biljaka i flivotinja. U ovoj frakciji veliki je udjel ugljikohidrata, a organska tvar se pomoću bakterija brzo razgrađuje. Za razliku od pjeskovite frakcije sedimenta, u sitnozrnatoj frakciji, tj. česticama silta i gline, nalaze se ostaci biljaka i flivotinja u većem stupnju raspadanja i čine ih aromatske i alifatske strukture. U ovim sitno zrnatim frakcijama smješteni su i kondenzirani dio organske tvari otpornije na mikrobiološku razgradnju.<sup>33,35</sup> Sun i sur.<sup>35</sup> pokazali su da se u sedimentu BPA najviše veže za frakcije većeg promjera zrna (> 30 μm) te da na jakost sorpcije BPA na sediment dominantno utječe udio organske tvari, a ne površina čestica.

Sorpcija BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari može se opisati jednačinom Freundlichove sorpcijske izoterme:

$$w_s = K_f c_e^{1/n}$$

gdje je  $w_s$  maseni udio BPA u sedimentu,  $c_e$  ravnotežna koncentracija BPA u vodi,  $K_f$  Freundlichov koeficijent sorpcije, a  $1/n$  eksponent funkcije koji ovisi o mehanizmu sorpcije. Kada je  $n = 1$  jednačina postaje linearna:



$$w_s = K_s c_e$$

gdje je  $K_s$  koeficijent sorpcije. Općenito se sorpcija BPA na sediment i suspendiranu tvar može dobro opisati linearnim sorpcijskim izotermama.<sup>30,34</sup>

Kada se  $K_s$  normira na maseni udio organskog ugljika u sedimentu ili suspendiranoj tvari

$$K_{oc} = K_s / w \text{ (organski ugljik)}$$

dobije se koeficijent razdjeljenja između organske tvari i vode,  $K_{oc}$ .

Koeficijenti razdjeljenja oktanol i voda ( $K_{ow}$ ) i organski ugljik i voda ( $K_{oc}$ ) koriste se kao indikatori sklonosti neke tvari da se razdjeli u organsku tvar.<sup>38</sup> Za BPA je  $\log K_{ow}$  3,32,<sup>7</sup> što upućuje da je umjereno hidrofoban i da će se u sedimentu vezati za organsku tvar.<sup>39</sup> Vrijednosti  $\log K_{oc}$  određene za BPA u višestrukim studijama bile su u rasponu od 2,6 do 4,7,<sup>38,40</sup> što upućuje da se BPA umjereno adsorbira na sediment te da je sediment umjereni slivnik BPA.<sup>34,38</sup> Na osnovi klasifikacije mobilnosti prema  $K_{oc}$ , BPA je slabo mobilan u sedimentu jer se lako veže na organsku tvar.<sup>41</sup>

Na sorpciju BPA utječe temperatura, pH i salinitet. Povećanjem temperature jakost sorpcije opada što se može objasniti povećanjem topljivosti BPA u vodi. Snižavanjem pH intenzitet sorpcije se povećava, jer je pri nižim pH vrijednostima BPA ( $pK_a = 9,6$  do  $10,2$ ) u nedisociranom obliku, pa mu je i topljivost u vodi manja. Tome treba pridodati i činjenicu da su čestice sedimenta negativno nabijene,<sup>42</sup> pa jakost sorpcije BPA pri vrlo bazičnim pH opada zbog odbijanja između sedimenta i nastalog bisfenolatnog monoaniona. Povećanjem saliniteta intenzitet sorpcije se smanjuje. Istraživanja su pokazala da prisustvo dvovalentnih kationa povećava sorpciju BPA što se može objasniti nastajanjem solnog mosta između negativno nabijenih čestica sedimenta i BPA. Solni most ne nastaje u prisustvu monovalentnih kationa, ali u tom slučaju mogu nastati veze monovalentnih kationa s BPA čime se dodatno smanjuje njegova sorpcija.<sup>34,42</sup> Tian i sur.<sup>43</sup> te Zeng i sur.<sup>36</sup>, pokazali su, međutim, da se povećanjem saliniteta može povećati sorpcija BPA. Prema Liu i sur.<sup>44</sup> intenzitet sorpcije BPA na površinu sedimenta u pozitivnoj je korelaciji s masenim udjelom teških metala poput olova i kadmija u sedimentu.

Općenito su maseni udjeli BPA u sedimentu viši su od masenih koncentracija BPA otopljenog u vodi, a uočena je jaka pozitivna korelacija između koncentracije BPA u pridnom sloju vodenog stupca i njegovog masenog udjela u površinskom sedimentu.<sup>45</sup> U

vodenom stupcu BPA se veće na suspendiranu partikularnu tvar, a količina vezanog BPA pozitivno korelirana sa sadržajem organske tvari u suspendiranim esticama.<sup>42,46,47</sup> Partikularna tvar u morskim površinskim vodama sastoji se od organske tvari koju sintetiziraju morski organizmi te estica porijeklom s kopna koje najviše donose rijeke. Organska tvar propada i remineralizira se kako putuje kroz vodeni stupac, s vodenim strujama utječe na razine kisika i nutrijenata te distribuciju biogenih elemenata na granici sedimenta i vode. Veće estice brzo putuju kroz vodeni stupac i do sedimenta dopijevaju malo ili nimalo promijenjene.<sup>48</sup> BPA vezan na suspendirane estice (partikularnu tvar) u površinskom dijelu vodenog stupca tonjenjem će dospjeti u dublje dijelove vodenog stupca i u sediment.<sup>43</sup> U literaturi je objavljen relativno mali broj rezultata istraživanja sadržaja BPA u suspendiranoj tvari. Prema Arditoglou i sur.<sup>30</sup> koeficijent  $K_s$  određen za sorpciju BPA iz vode na suspendiranu tvar veći je od koeficijenta određenog za sorpciju BPA na sediment, što se može objasniti većom površinom estica suspendirane tvari, ali i znatno većim sadržajem organskog ugljika u suspendiranoj tvari nego u sedimentu. Rezultati ovog istraživanja skladu su s rezultatima koje su objavili Patrolecco i sur.<sup>30,40,47</sup>

### 2.2.1. Razgradnja BPA

Biološka razgradnja najvažniji je put uklanjanja BPA iz vodenog okoliša,<sup>39,49</sup> Vrijeme poluraspada BPA mikrobiološkom razgradnjom u aerobnim uvjetima u slatkim vodama je < 5 dana. BPA se u uzorcima vode može kontinuirano detektirati što je direktna posljedica njegovog konstantnog ispuštanja u okoliš.<sup>50,53</sup> U slatkim vodama bakterije najviše doprinose raspadu BPA, a na brzinu razgradnje utječe temperatura te vrste i broj bakterija. U anaerobnim uvjetima nema bakterijske razgradnje BPA,<sup>53</sup> ali postoji kemijska razgradnja.<sup>54</sup>

U morskoj vodi razgradnja BPA u aerobnim uvjetima traje znatno duže nego u slatkovodnim sustavima.<sup>49</sup> Istraživanjem razgradnje BPA u morskoj vodi uočeno je da razgradnje nema tijekom prvih 30 dana, a brzi je raspad ustanovljen nakon 35 dana. To se pripisano dužem periodu aklimatizacije bakterija u morskoj vodi koja nije ustanovljena u slatkim vodama. U anaerobnim uvjetima, razgradnje BPA u morskoj vodi također nije bilo.<sup>49</sup> U istraživanju Kanga i sur.<sup>55</sup> razgradnja BPA u morskoj vodi u aerobnim uvjetima započela je tek nakon 30 dana i trajala je ukupno 40 dana. Nije bilo pozitivne korelacije između brzine

razgradnje BPA i broja bakterija. U anaerobnim uvjetima razgradnja BPA u morskoj vodi započela ni nakon 60 dana. Ovi su nalazi u skladu s rezultatima Zhanga i sur.<sup>56</sup> prema kojima se BPA u morskoj vodi razgrađuje i kemijskim putem uz pomoć reaktivnih vrsta kisika (hidroksi-radikala, peroksi-radikala) za koje se zna da ih proizvode neki morski organizmi, zatim otopljene organske tvari (uključujući i fulvinske i huminske kiseline), te željeza(III) i nitratnih iona.<sup>54,56</sup>

Yingi sur.<sup>49</sup> objavili su rezultate razgradnje BPA u morskom sedimentu: u aerobnim uvjetima vrijeme poluraspada BPA bilo je 14,5 dana, a u anaerobnim uvjetima nije bilo razgradnje ni nakon 70 dana. U sedimentu je, vjerojatno zbog veće raznolikosti bakterija i veće količine nutrijenata, izostao period aklimatizacije bakterija koji je uočeno u morskoj vodi.<sup>49,57</sup> Uočeno je da bakterijske zajednice u sedimentu koje su već bile izložene BPA razgrađuju ovaj spoj bez perioda aklimatizacije, dok bakterijske zajednice iz nezagađenih područja, bez prethodne izloženosti ovom zagađivaču, trebaju određeno vrijeme da prilagode svoj metabolizam.<sup>39,49,57</sup>

Iz navedenih istraživanja proizlazi da se razgradnja BPA u aerobnim uvjetima u morskoj vodi odvija sporije nego u slatkoj vodi. Posljedica je akumulacije BPA u morskoj vodi, osobito u zatvorenim zaljevima i lagunama gdje je slabija cirkulacija vode. Situacija je dodatno otežana u anoksičnim morskim sredinama gdje nije dokazan raspad BPA.

Alge i biljke također mogu apsorbirati BPA korijenom i metabolizirati ga prevesti u glikozilirane spojeve pri čemu BPA gubi estrogena svojstva.<sup>58,59</sup>

### 2.2.2. Raspodjela BPA u vodenom okolišu

Najveći broj objavljenih znanstvenih radova o razinama i raspodjeli BPA u vodenom okolišu s područja je mnogoljudnih istočnih zemalja, osobito Japana i Kine, što je povezano s dugim razdobljem korištenja ove komponente u različitim granama industrije i primjene BPA u svakodnevnom životu. Maseni udjeli BPA izmjereni u površinskom morskom sedimentu s različitih lokacija u Japanu bili su u širokom rasponu ( $0,1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $175 \text{ g kg}^{-1}$ ). Objavljeni rezultati istraživanja obuhvatili su zaljev Osaka i Tokijski zaljev, vrlo gusto naseljena područja s razvijenom industrijom pod velikim antropogenim pritiskom. Najviši su maseni

udjeli BPA izmjereni u sedimentu u blizini pro ista a industrijskih i komunalnih voda.<sup>60,62</sup> U sedimentu lokacije na kojoj je izmjeren najviši maseni udio BPA ( $175 \text{ g kg}^{-1}$ ), udio organskog ugljika je bio 7,21 %, a zamije ene su i riblje jedinke promijenjenog spola (Tablica 2).<sup>60,61</sup>

**Tablica 2.** Masene koncentracije BPA u vodi i maseni udjeli BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari (SPT) u uzorcima skupljenim na različitim lokacijama u svijetu

LOKACIJA	VODA $\gamma$ (BPA) / $\mu\text{g L}^{-1}$	SEDIMENT $w$ (BPA) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	SPT $w$ (BPA) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	$w(\text{Corg})$ / %	LIT. REF.
Tokijski zaljev, Japan		4,13 - 175		3	Hashimoto i sur. <sup>60</sup>
Tokijski zaljev, Japan		0,11 - 48		2,5	Hashimoto i sur. <sup>61</sup>
Zaljev Osaka, Japan		<0,5 - 7,1			Koyama i sur. <sup>62</sup>
Otok Okinawa, Japan	n.d. - 0,15	0,7 - 15,7			Kitada i sur. <sup>38</sup>
Otoci Okinawa i Igishaki, Japan	n.d. - 0,08	n.d. - 13			Kawahata i sur. <sup>63</sup>
Otok Okinawa, Japan		n.d. - 22,0			Kitada i sur. <sup>64</sup>
Zaljev Masan, Koreja		2,70 - 50,3		0,75 - 4,06	Khim i sur. <sup>65</sup>
Zaljev Ulsan, Koreja		<1,03 - 13,1		0,76 - 2,97	Khim i sur. <sup>66</sup>
Zaljev Yeongli, Koreja		<0,1 - 191		0,02 - 3,12	Koh i sur. <sup>67</sup>
Estuarij rijeke Pearl, Južno kinesko more, Kina		1,0 - 12,0		0,38 - 1,07	Peng i sur. <sup>68</sup>
Zaljev Xiamen, Kina		1,66 - 121,98		0,61 - 3,87	Zhang i sur. <sup>69</sup>
Estuarij rijeke Yangtze, Istočno kinesko more, Kina	$(0,98 - 43,8) 10^{-3}$	n.d. - 7,87			Shi i sur. <sup>70</sup>
Luka Halifax, Kanada	n.d. - $2,3 10^{-3}$	<0,09 - 9,5		1,1 - 18,9	Robinson i sur. <sup>46</sup>
Zaljev Massachusetts, SAD		1,5 - 5			Stuart i sur. <sup>71</sup>
Baden – Württemberg, Njemačka	0,05 - 0,272	n.d. - 15			Bolz i sur. <sup>72</sup>
Baden – Württemberg, Njemačka, uzorci iz pročištača		70 - 770			Bolz i sur. <sup>72</sup>
Površinske vode, Njemačka	0,005 - 0,41	10 - 150			Fromme i sur. <sup>73</sup>
Voda s deponija, Njemačka	67,96 - 85,62				Fromme i sur. <sup>73</sup>

n.d. - nije detektirano

Tablica 2. - nastavak

LOKACIJA	VODA $\gamma$ (BPA) / $\mu\text{g L}^{-1}$	SEDIMENT $w$ (BPA) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	SPT $w$ (BPA) / $\mu\text{g kg}^{-1}$	$w(\text{Corg})$ / %	LIT. REF.
Voda iz komposta, Njemačka	24,8 - 149,9				Fromme i sur. <sup>73</sup>
Uzorci tekućeg gnojiva, Njemačka	61,1 - 1112				Fromme i sur. <sup>73</sup>
Rijeka Elba i Sjeverno more, Njemačka	$(8,9 - 776) 10^{-3}$	66 - 343			Heemken i sur. <sup>40</sup>
Rijeka Elba, Njemačka	$(3,8 - 100) 10^{-3}$	10 - 379			Stachel i sur. <sup>75</sup>
Rijeka Elba, Njemačka		7 - 1630			Stachel i sur. <sup>75</sup>
Površinske vode, Nizozemska,	<8,8 - 5620	<1,1 - 43	5,6 - 56		Vethaak i sur. <sup>76</sup>
Rijeke, Španjolska		6,6 - 40			Petrović i sur. <sup>77</sup>
Mulj iz pročištača, Španjolska		132 - 945			Guerra i sur. <sup>78</sup>
Rijeka Ebro, Španjolska		6,6 - 26			Guerra i sur. <sup>78</sup>
Rijeka Tiber, Italija	n.d. - 0,14	n.d.	360 - 660	0,8 - 9,0	Patrolecco i sur. <sup>79</sup>
Venecijanska laguna, Italija	n.d. - 0,145	n.d. - 118			Pojana i sur. <sup>80</sup>
Zaljev Thermaikos, Grčka	$(10,6 - 52,3) 10^{-3}$	7,2 - 39	26 - 160	SPT: 4,05 SED: 1,72	Arditsoglou i sur. <sup>30</sup>

n.d. - nije detektirano

Istraživanja BPA u rije nom vodenom okoli-u u Japanu pokazala su da maseni udjeli BPA u sedimentu variraju od  $1,2 \text{ g kg}^{-1}$  do  $22 \text{ g kg}^{-1}$ , dok su u vodenom stupcu izmjerene nife koncentracije (0 do  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ). Istraživanjima rije nog sedimenta otoka Okinawa ustanovljene su razlike u rasponima masenih udjela BPA u uzorcima iz ruralnog područja (0 do  $6,8 \text{ g kg}^{-1}$ ) u odnosu na uzorke iz urbaniziranih dijelova otoka ( $1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $22 \text{ g kg}^{-1}$ ) –to upu uje na ve i unos BPA industrijskim otpadom nego li poljoprivrednim aktivnostima.<sup>38,63,64</sup> Istraživanjem sezonskog ciklusa BPA u sedimentu, vi-i su maseni udjeli BPA odre eni tijekom toplijeg razdoblja godine, najvjerojatnije zbog injenice da se BPA iz polikarbonatnih materijala bolje otpu-ta pri vi-im temperaturama (Tablica 2).<sup>64</sup>

Istraživanjem zaga enja s BPA u tri velika, gusto naseljena i industrijski visoko razvijena korejska zaljeva odre eni su rasponi masenih udjela BPA u morskom sedimentu od  $0,1 \text{ g kg}^{-1}$  do  $191 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>65,66,67</sup> Na lokacijama gdje su izmjerene najvi-e vrijednosti BPA odre en je i najvi-i sadržaj organskog ugljika.<sup>65,67</sup> Maksimumi su izmjereni u blizini brodogradili-ta<sup>66,67</sup> i ispusta otpadnih voda.<sup>65</sup> U dva istraživana zaljeva sediment je po

granulometrijskom sastavu uglavnom bio mulj (zaljevi Ulsan i Yeongil), ali nisu uočene korelacije između veličine estica, udjela organskog ugljika i udjela BPA iako je uočena korelacija između udjela organskog ugljika i veličine estica te udjela organskog ugljika i mulja (Tablica 2).<sup>66,67</sup> Analizom jezgre sedimenta iz zaljeva Yeongil, debljine 10 cm i podijeljene na 5 poduzoraka za koje je prema određenoj brzini sedimentacije ustanovljeno da svaki predstavlja jednu dekadu (od 2000.-ih do 1950.-ih godina) BPA je određen samo na površini, dakle u najnovijoj dekadi. Prema Kohu i sur.<sup>67</sup> ovaj nalaz upućuje na recentno zagađenje s BPA na tom području.

U Kini su izmjereni maseni udjeli BPA u sedimentu estuarija rijeke Pearl (jedan od najvećih estuarija na svijetu) dosežali vrijednosti do  $121,9 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>68,70</sup> Masene koncentracije BPA u vodi bile su u kinom razdoblju od  $0,98 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  do  $43,8 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ , a u sušnom od  $1,32 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  do  $29,6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ . Lokacije obuhvaćene istraživanjima industrijski su visoko razvijene i gusto naseljene.<sup>68,70</sup> Najviši maseni udjeli BPA izmjerene su primjerice u blizini tvornica hrane,<sup>69</sup> koje su za pakiranja koristile proizvode nastajene od polikarbonata i epoksidnih smola, te u blizini ispusta iz prokata.<sup>68,70</sup> U istraživanjima sadržaja BPA u uzorcima sedimenta prikupljenog u estuariju rijeke Pearl i Južnom kineskom moru nije potvrđena veza između masenog udjela organskog ugljika i udjela BPA u sedimentu.<sup>68</sup> Suprotno tome, Shi i sur.<sup>70</sup> pronašli su pozitivnu korelaciju između masenih udjela organskog ugljika i BPA te negativnu korelaciju između sadržaja pijeska u sedimentu i udjela BPA. Analiza vertikalne raspodjele BPA u datiranim sedimentima estuarija rijeke Pearl i Južnog kineskog mora uputila je na najveći donos BPA u zaljev 50.-tih, 70.-tih i 90.-tih godina 20. stoljeća. Nakon tog razdoblja maseni udio BPA u sedimentu se snižava – to se pripisuje većem nadzoru nad ispuštanjem otpadnih voda (Tablica 2).<sup>68</sup>

Na području Sjeverne Amerike u istraživanjima provedenim na uzorcima sedimenta i vode iz luka, maseni udjeli BPA bili su od  $0,09 \text{ g kg}^{-1}$  do  $9,5 \text{ g kg}^{-1}$ . U vodenom stupcu su masene koncentracije BPA bile od ispod granice detekcije do  $0,0023 \text{ g L}^{-1}$ . Najviše su vrijednosti u sedimentu i vodi izmjerene u blizini ispusta iz prokata.<sup>46,71</sup> Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja organskog ugljika i  $K_s$  (BPA) – to upućuje na jaču sorpciju BPA na sedimente s većim udjelom organskog ugljika (Tablica 2).<sup>46</sup>

U Njemačkoj su u uzorcima površinskih voda masene koncentracije BPA bile u rasponu od  $0,001 \text{ g L}^{-1}$  do  $0,776 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli BPA u sedimentu u rasponu od 0 do  $379 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>40,72,674</sup> Udjeli BPA u sedimentu i njegove koncentracije u vodi bili su značajno

vi-i na lokacijama u blizini pro ista a te ispusta iz tvornica koje u proizvodnom procesu koriste BPA.<sup>40,72,74</sup> Nije uo ena razlika u masenoj koncentraciji BPA u vodi ovisno o lokaciji uzorkovanja ispred pro ista a komunalnih ili industrijskih voda.<sup>73</sup> Koncentracije BPA u vodi i udjeli BPA u sedimentu uzvodno od ispusta otpadnih voda bili su nifih od onih nizvodno.<sup>72</sup> Masene koncentracije BPA u vodi sniflavale su se od izvora prema u– u.<sup>40,75</sup> Ekstremno visoki maseni udjel od 1630 g kg<sup>-1</sup> izmjeren je u sedimentu uzetom iz rijeke Elbe nakon velikih poplava u rujnu 2002. godine u blizini tvornice koja u proizvodnom procesu koristi BPA.<sup>74</sup> U estuariju rijeke Elbe BPA je detektiran u dijelovima koji su pod utjecajem plime i oseke pri emu su koncentracije BPA u ljetnom periodu (0,007 g L<sup>-1</sup> do 0,249 g L<sup>-1</sup>) bile zna ajno vi-e nego u zimskom (0,001 g L<sup>-1</sup> do 0,041 g L<sup>-1</sup>), s maksimalnim koncentracijama zabilježenim u blizini tvornice BPA (Tablica 2)<sup>40</sup>.

U uzorcima mulja iz pro ista a otpadnih voda odre eni su maseni udjeli BPA u rasponu od 70 g kg<sup>-1</sup> do 770 g kg<sup>-1</sup>.<sup>72</sup> U vodi iz komposta koncentracija BPA bila je 145,9 g L<sup>-1</sup>, u vodi s deponija sme a 85,62 g L<sup>-1</sup>, a u uzorcima teku eg gnojiva uzetih iz metalnih ba vi oblofenih epoksidnom smolom od 61,1 g L<sup>-1</sup> do 1112 g L<sup>-1</sup>.<sup>73</sup> Rezultati su pokazali da otpadne vode nisu jedini izvor zaga enja s BPA ve da su mogu i izvori BPA i sme e, teku e gnojivo i ostale tvari koje se koriste u poljoprivredi, a skladi-te u metalnim ba vama. BPA se ubraja u zaga ivala koji se u okoli-u redovito pojavljuju u povr-inskim vodama. Izvori zaga enja su razli iti, jer se BPA detektira i u uzorcima koji nisu direktno izlofeni isпустima otpadnih voda koji se smatraju glavnim izvorom BPA u vodenom okoli-u (Tablica 2).<sup>72</sup>

Vethaak i sur.<sup>76</sup> proveli su 1999. godine veliko istraffivanje u estalosti i razina BPA u uzorcima vode, suspendirane tvari i sedimenta na cijelom podru ju Nizozemske. Rezultati su prikazani u Tablici 3.

**Tablica 3.** Masene koncentracije BPA u uzorcima vode i maseni udjeli BPA u uzorcima suspendirane tvari i sedimenta skupljenim Nizozemskoj<sup>76</sup>

Nepročišćene komunalne vode	Masena koncentracija u vodi / 10 <sup>-3</sup> µg L <sup>-1</sup>			Površinske vode	Maseni udjel / µg kg <sup>-1</sup>	
	Voda iz pročištača	Industrijske otpadne vode	Kišnica		Suspendirana tvar	Sediment
250 do 5620	<43 do 4090	<19 do 800	<15 do 57	<8,8 do 1000	5,6 do 56	<1,1 do 43

BPA je detektiran u gotovo svim uzorcima otpadnih voda, a rezultati su uputili na komunalne vode kao najveći i izvor zagađenja površinskih voda s BPA u Nizozemskoj. BPA je pronađen u svim uzorcima suspendirane tvari i gotovo u svim uzorcima sedimenta.

Na području Panjolske analizirani su uzorci vode i sedimenta prikupljeni u rijekama i morskim lukama te uzorci mulja iz prokata. Masene koncentracije BPA u riječnoj vodi bile su  $<0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u riječnom sedimentu od  $6,6 \text{ g kg}^{-1}$  do  $40 \text{ g kg}^{-1}$  s višim vrijednostima određenim na lokacijama nizvodno od prokata.<sup>77,78</sup> U uzorcima morske vode iz luke masene koncentracije BPA bile su  $<0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u sedimentu  $<10 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>77</sup> U uzorcima mulja iz prokata udjeli BPA bili su od  $132 \text{ g kg}^{-1}$  do  $945 \text{ g kg}^{-1}$ , pri čemu su udjeli BPA bili viši u uzorcima mulja iz prokata koji primaju industrijske i komunalne vode (Tablica 2).<sup>78</sup>

U uzorcima vode uzetim iz rijeke Tiber (Italija) masene koncentracije BPA su duž cijelog toka rijeke bile konstantne s vrijednostima do  $0,14 \text{ g L}^{-1}$ . BPA nije pronađen u riječnom sedimentu, ali ga je bilo u većini uzoraka suspendirane tvari u masenim udjelima od  $360 \text{ g kg}^{-1}$  do  $660 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>47</sup> Zagađenost vode i sedimenta s BPA istraživana je na području Venecijanske lagune koja je pod antropogenim pritiskom zbog industrije, poljoprivrede i broja stanovnika. Masene koncentracije BPA u vodi bile su od ispod granice detekcije do  $0,145 \text{ g L}^{-1}$ , a maseni udjeli u sedimentu od ispod granice detekcije do  $118 \text{ g kg}^{-1}$ . Maksimumi su ustanovljeni u blizini ispusta vode iz prokata a komunalnih i industrijskih voda. Neotkriveno visoke masene koncentracije u vodi izmjerene su na postaji značajno udaljenoj od direktnog ispusta onečišćenih voda – to su autori objasnili hidrodinamikom u laguni. Vrlo visoke vrijednosti masenih udjela BPA u sedimentu autori objašnjavaju anoksičnim uvjetima u sedimentu u laguni (Tablica 2).<sup>79</sup>

U Grčkoj je istraživana sadržaj BPA u uzorcima vode, površinskog sedimenta i suspendirane tvari uzetih iz zaljeva Thermaikos koji je pod velikim antropogenim pritiskom zbog broja stanovnika i komercijalne luke kao i triju rijeka koje se ulijevaju u zaljev. Masene koncentracije BPA u vodi bile su od  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  do  $0,052 \text{ g L}^{-1}$ , maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari od  $26 \text{ g kg}^{-1}$  do  $160 \text{ g kg}^{-1}$ , a maseni udjeli BPA u sedimentu od  $7,2 \text{ g kg}^{-1}$  do  $39 \text{ g kg}^{-1}$ . Koeficijent  $K_s$  (BPA) bio je viši u suspendiranoj tvari nego u sedimentu – to je objašnjeno većom površinom suspendirane tvari i većim sadržajem organskog ugljika (Tablica 2).<sup>30</sup>



### 2.2.3. Utjecaj BPA na morske organizme

BPA je kemikalija određena u različitim vodama u velikom broju istraživanja, iako se u njoj u aerobnim uvjetima razgrađuje. BPA se kontinuirano unosi u vodeni okoliš, a njegove koncentracije se u anoksičnim sredinama povećavaju. Masene koncentracije BPA u vodama okoliša uglavnom su niže od  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , a u relativno malom broju uzoraka više su od  $1 \text{ g L}^{-1}$ . S obzirom na tako široki raspon postavljeno je pitanje kojim koncentracijama su u prosjeku izlošene vodene životinje. *The Bisphenol Global Industry Group* (koalicija koju čine *American Plastic Council*, *Association of Plastic Manufacturers in Europe* i *Japan Chemical Industry Association*) smatra da bi prosjek trebao biti medijan koncentracija određenih brojnim mjerenjima BPA u okolišu.<sup>5</sup> Crain i sur.<sup>5</sup> smatraju da je relevantna najviša izmjerena koncentracija BPA na nekoj lokaciji. To su obrazložili činjenicom da povišene koncentracije BPA kojima su životinje izložene u prvim fazama razvoja čak i u vrlo kratkom periodu mogu uzrokovati organizacijske promjene s dugotrajnim posljedicama. Medijan koncentracija određenih u okolišu prihvaćaju kao relevantnu dozu kod jedinki kod kojih su svi organi formirani, jer BPA tada djeluje na rad pojedinih organa.

BPA djeluje na embrionalni razvoj, odnosno ima teratogeno djelovanje, i na hormonalni sustav životinja. Teratogene su koncentracije daleko više od onih izmjerenih u okolišu. Pri koncentracijama izmjerenim u okolišu značajniji je utjecaj BPA na hormonalni sustav. Promjene koje se pri tome događaju su promjena spola, promjene u radu gonada te indukcija hepatokarcinoma. Općenito, BPA djeluje organizacijski i može trajno promijeniti strukturu organa, te aktivacijski može izazvati promjene u sustavima koji su normalno razvijeni.<sup>5</sup>

## 2.3. Jadransko more

### 2.3.1. Morfološke i sedimentološke karakteristike

Jadransko more relativno je plitko i poluzatvoreno more, duboko usje eno u europsko tlo ukupne površine 138.595 km<sup>2</sup>. Predstavlja izduženi bazen dužine približno 800 km, a širine 250 km, položen približno u smjeru jugoistok – sjeverozapad s nerazvedenom zapadnom i razvedenom istočnom obalom. Hrvatski dio obale Jadranskog mora svrstava se među najrazvedenije obale Mediterana s ukupnom dužinom od 6278 km, uključujući i obale 1246 otoka, otoka i arhipelaga koji se nalaze u unutarnjim morskim vodama i teritorijalnom moru Republike Hrvatske. Površina Jadrana koja pripada Republici Hrvatskoj približno je 55.349 km<sup>2</sup> od čega 31.000 km<sup>2</sup> otpada na teritorijalno more, a oko 23.000 km<sup>2</sup> na zaštićeni ekološko-ribolovni pojas (ZERP). Jadransko more je okruženo gorskim lancima Apenina, Alpa, Dinarida i Helenida koji se protežu usporedno s pravcem protezanja jadranskog bazena. Na istočnoj obali planinski se lanac Dinarida pruža usporedno sa smjerom pružanja obalne crte i otokog arhipelaga i u većem dijelu se spušta neposredno do obale. U središnjem dijelu dinarski planinski se lanac lagano povija u smjeru zapad-istok, udaljujući se od obale, pa je i smjer pružanja otokog arhipelaga na tom dijelu isti kao i smjer planina na kopnu – što potvrđuje da istočnojadranski otoci predstavljaju dio dinarskog planinskog lanca.<sup>81,82</sup>

Prema morfološkim i sedimentološkim karakteristikama Jadran se može podijeliti u pet regija: sjeverni Jadran, istočna regija sjevernog Jadrana, istočna regija srednjeg Jadrana, srednji Jadran i južni Jadran. Međutim, s obzirom na lokalne karakteristike Jadransko more obično se dijeli u tri bazena: plitki sjeverni bazen od Trpenskog zaljeva do spojnice Ancona - Zadar, srednji bazen od spojnice Ancona-Zadar do palagruškog praga s Jabukom kotlinom i duboki južnojadranski bazen od palagruškog praga do Otrantskih vrata (širine 72 km i s podmorskim pragom dubine oko 74 m) koja Jadran povezuju s Jonskim morem. Dok plitki sjeverni i nešto dublji srednji bazeni, koji zauzimaju 45 % površine čitavoga Jadrana, sadrže samo oko 20 % njegove ukupne količine vode, južni bazen s najvećom dubinom od preko 1200 metara sadrži preko 80 % vode Jadrana.<sup>81</sup>

### 2.3.2. Fizikalne karakteristike morskih ekosustava

Fizikalne karakteristike morskih ekosustava uključuju temperaturu, salinitet, gustoću, dubinu, struje i valove i općenito se nazivaju hidrografskim uvjetima značajnim za njihovu složeniju dinamiku.

Glavni tipovi morskih sedimenta su: –ljunak, pijesak, muljeviti pijesak, pjeskoviti silt, silt i glinoviti silt. Dno mora može biti kameno, –ljunano pjeskovito, pjeskovito i muljevito. U obalnim dijelovima i plitim dijelovima mora dno je pjeskovito, no većina dna Jadranskog mora je muljevita gdje nema intenzivnih pomaka morske vode. Sediment i procesi sedimentacije uvjetovani su fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima.

Općina cirkulacija Jadranskog mora rezultat je balansa vode na rubnim dijelovima zbog isparavanja, precipitacije i ulijevanja rijeka. Zbog toga voda u sjevernom i južnom Jadranu postane gušća, pa se ulijeva u dublje slojeve Južne jadranske kotline i nastavlja prema Otrantu.

Površinsko strujanje vode je zbog razlika u salinitetu pod utjecajem rijeka na sjeveru koje donose velike količine vode. Stoga istočno obalom ide ulazna struja koja donosi slanu vodu, dok zapadnom obalom izlazi manje slana voda. Maestral ljeti utječe na jačanje izlazne struje, a zimi jugo pojačava ulaznu struju.

U nekim dijelovima Jadrana značajne su struje izazvane plimom, pogotovo u kanalima, u plitkom sjevernom Jadranu. Oscilacije plime mogu imati značajnu ulogu u raspršenju zagađivača.<sup>81,82</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Područje istraživanja

Uzorkovanja sedimenata obavljena su na 35 postaja na istočnoj obali Jadranskog mora (Slika 2) u razdoblju od 1999. do 2014. godine. Lokacije uzorkovanja odabrane su prema različitom stupnju antropogenog utjecaja na morski ekosustav: estuariji, zaljevi i luke, kanali te otvoreno more.

Suspendirana je tvar prikupljana jednom mjesečno na odabranim postajama u Kaštelanskom zaljevu u razdoblju od travnja 2000. do ožujka 2003.



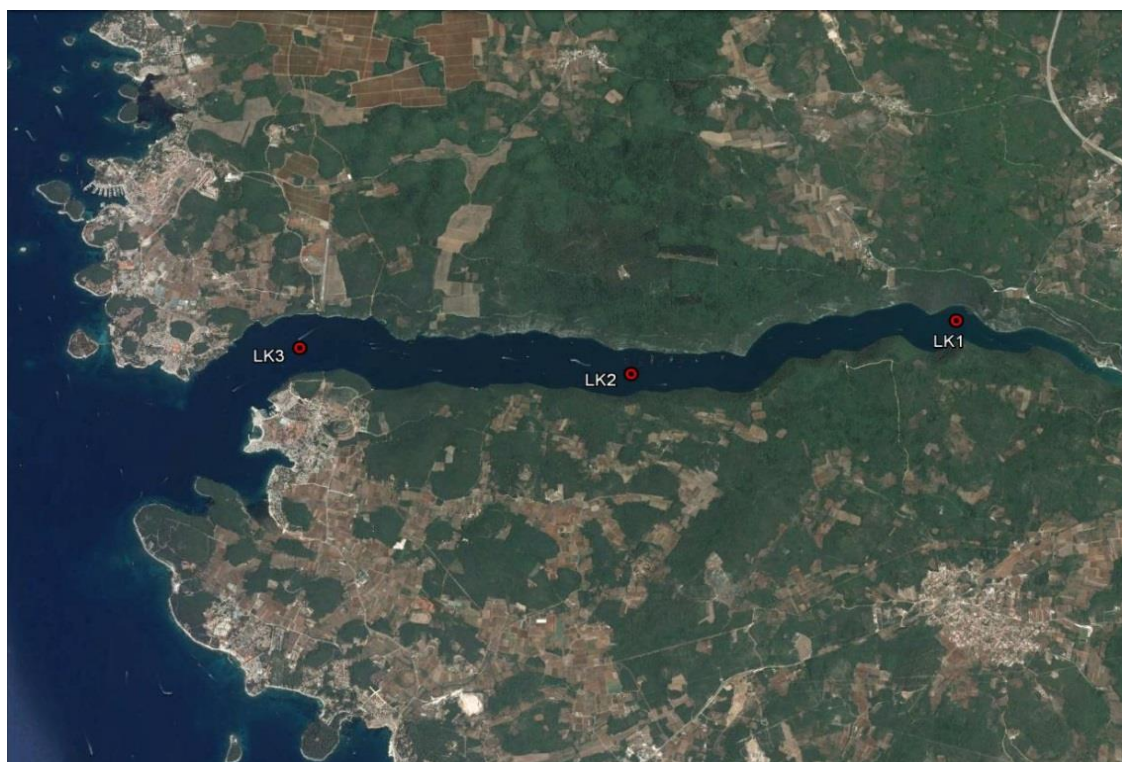
**Slika 2.** Lokacije uzorkovanja sedimenta i suspendirane tvari; lokacije na otvorenom moru nisu imenovane

**Kanalska područja** obuhvaćena istraživanjima su: Limski, Zadarski, Brački i Splitski kanal. Limski kanal je smješten na zapadnoj obali Istre između Vrsara i Rovinja i dug je oko

11 km. Uzorkovanja u kanalu provedena su na tri postaje LK1-LK3 (Tablica 4, Slika 3), koje su pod utjecajem priobalnih voda i podmorskih izvora slatke vode. Procijenjeno je da kanal ima sa uvana prirodna obilježja tog područja.<sup>82</sup>

**Tablica 4.** Postaje u Limskom kanalu LK1-LK3, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Limski kanal	LK1	XI. 2012.	33	13° 42' 55"š	45° 08' 10"š
	LK2		27	13° 40' 18"š	45° 07' 51"š
	LK3		31	13° 37' 39"š	45° 08' 01"š



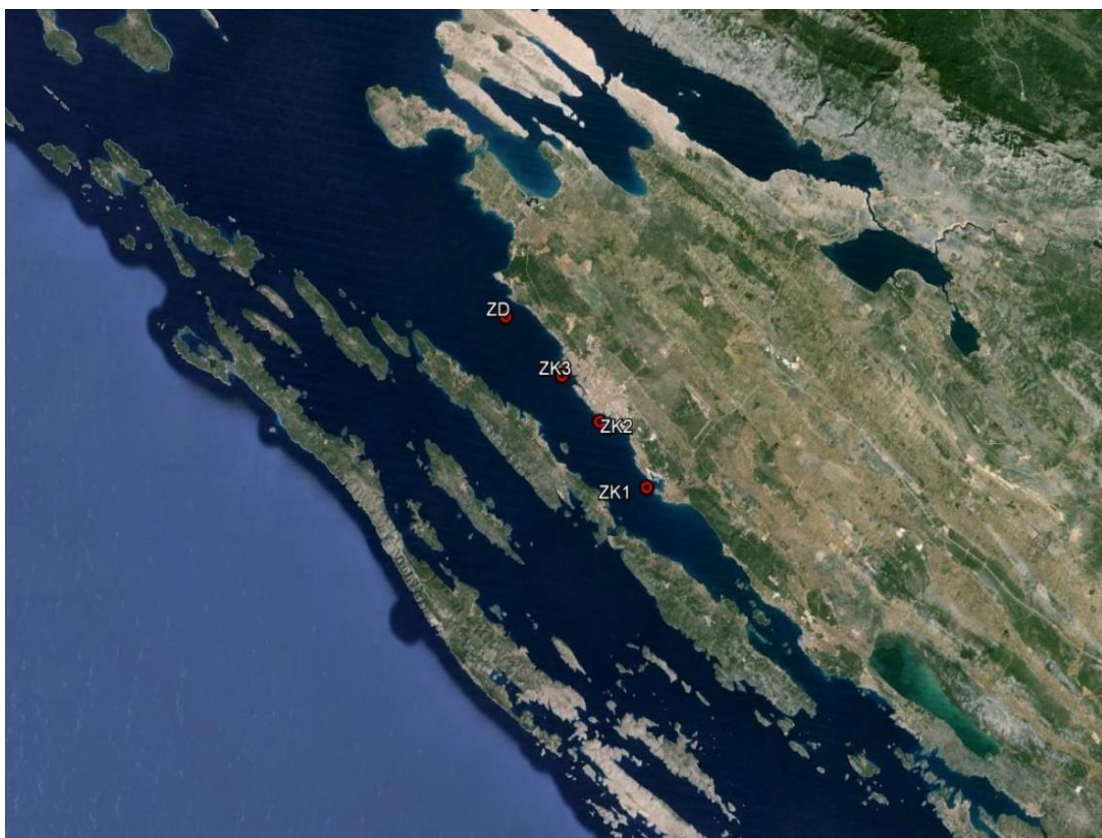
**Slika 3.** Postaje u Limskom kanalu LK1, LK2 i LK3 na kojima je uzorkovan sediment

Postaje smještene u Zadarskom kanalu ZK1-ZK3 (Tablica 5, Slika 4) nalaze se između kopna i otoka Ugljana. Pod utjecajem su priobalnih voda i Vranskog jezera, naročito zimi i u proljeće te urbaniziranog područja od Pakoštana do Zadra. Istražena je i postaja Z1 smještena ispred luke Zadar (Tablica 5, Slika 4).<sup>82</sup>



**Tablica 5.** Postaje u Zadarskom kanalu ZK1-ZK3 i zadarskoj luci ZD, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Zadarski kanal	ZK1	XII. 2012.	35	15° 17' 35"	44° 2' 52"
	ZK2		35	15° 14' 50"	44° 5' 37"
	ZK3		35	15° 12' 39"	44° 7' 33"
Zadar, luka	ZD	IV., VI. 1999.	20	15° 9' 19"	44° 10' 2"



**Slika 4.** Postaje u Zadarskom kanalu ZK1, ZK2 i ZK3 te postaja ZD na kojima je uzorkovan sediment

Istraživane postaje u Bračkom i Splitskom kanalu BK1-BK5 smještene su između otoka Brača, Trogira i kopna i pod utjecajem su rijeke Cetine i firnovnice te voda iz Neretvanskog kanala i Kaštelanskog i Trogirskog zaljeva.<sup>82</sup> Područje je pod velikim antropogenim pritiskom. Postaja Splitska vrata SVR (Tablica 6, Slika 5) smještena je u tjesnacu između otoka Brača i kanalska je postaja izložena jakim strujanjima. U blizini postaje u splitskoj luci SL (Tablica 6, Slika 5) ispuštale su se prije 20 godina kanalizacijske vode grada Splita kada je u pogon

pu-ten kolektor koji odvodi otpadne vode u kanal. Splitska luka mjesto je intenzivnog putni kog pomorskog prometa.

**Tablica 6.** Postaje u Bra kom i Splitskom kanalu BK1óBK5, postaja Splitska vrata SVR i postaja u splitskoj luci SL, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i –irina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Bra ki kanal	BK1	XII. 2012.	37	16° 54'14"	43° 22'53"
	BK2		61	16° 48'24"	43° 24'00"
	BK3		24	16° 34'23"	43° 27'56"
	BK4		25	16° 32'02"	43° 29'20"
	BK5		19	16° 28'36"	43° 29'55"
Split, luka	SL	VI. 2011.	31	16° 26'36"	43° 29'36"
Splitska vrata	SVR	IV. 1999.	50	16° 23'48"	43° 26'14"



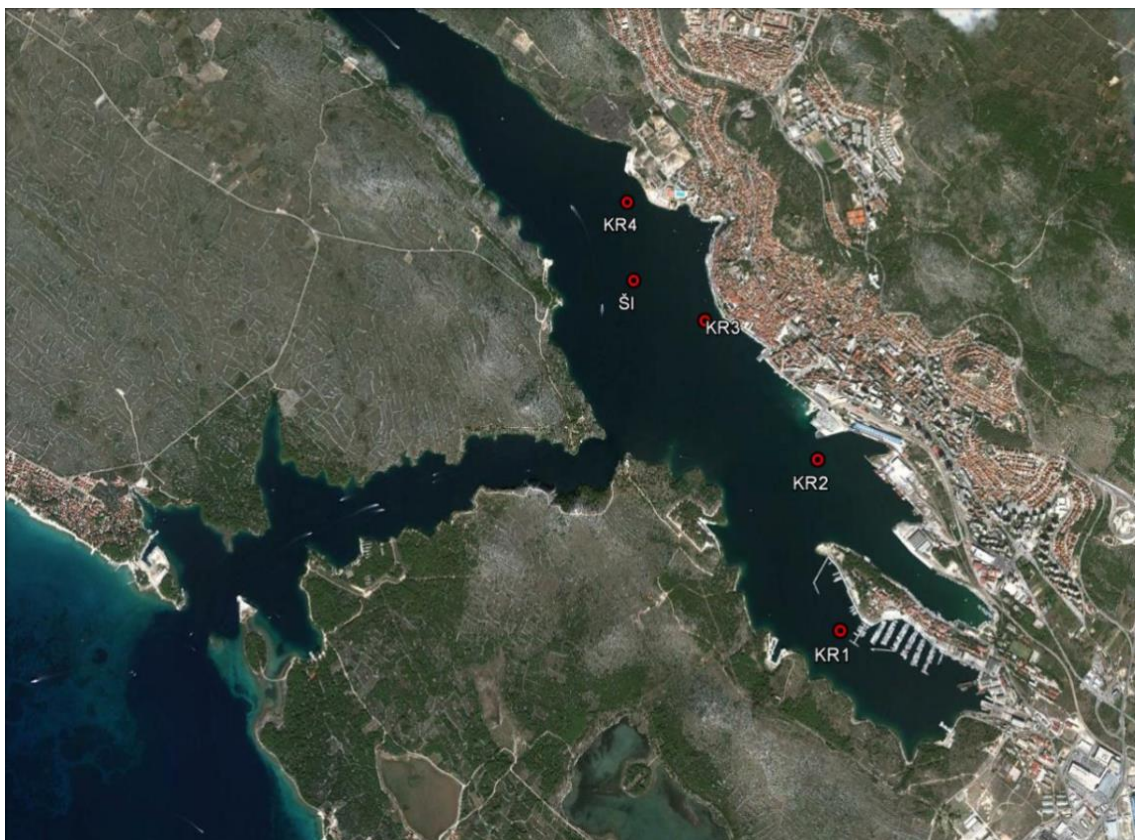
**Slika 5.** Postaje u Bra kom i Splitskom kanalu BK1óBK5, postaja u splitskoj luci SL i postaja Splitska vrata SV na kojima je uzorkovan sediment. Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1óKZ6 na kojima je uzorkovan sediment i suspendirana tvar



**Područja estuarija:** Postaje na rijeci Krki KR1óKR4 (Tablica 7, Slika 6) obuhvaćaju T<sub>1</sub>benjski zaljev, Kanal sv. Ante, dio T<sub>1</sub>benškog kanala oko Rta Jadrija i postaju u luci T<sub>1</sub> (Tablica 7, Slika 6).

**Tablica 7.** Postaje u estuariju rijeke Krke KR1óKR4 i postaja u T<sub>1</sub>benškoj luci T<sub>1</sub>, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Krka, estuarij	KR1	XII. 2012.	24	15° 53' 44"	43° 43' 10"
	KR2		20	15° 53' 41"	43° 43' 40"
	KR3		14	15° 53' 14"	43° 44' 6"
	KR4		35	15° 52' 55"	43° 44' 29"
T <sub>1</sub> benik, luka	T <sub>1</sub>	IV. 1999.	35	15° 52' 56"	43° 44' 14"



**Slika 6.** Postaje na rijeci Krki KR1óKR4 te postaja u T<sub>1</sub>benškoj luci T<sub>1</sub> na kojima je uzorkovan sediment

T<sub>1</sub>benjski je zaljev godinama bio jedno od visoko eutrofiziranih područja na istočnoj obali Jadrana. Glavni uzroci visokom trofičkom statusu su prirodni donosi značajnih količina nitrata i silicija rijekom Krkom te fosfata putem komunalnih ispusta u zaljev, kao i ograničena

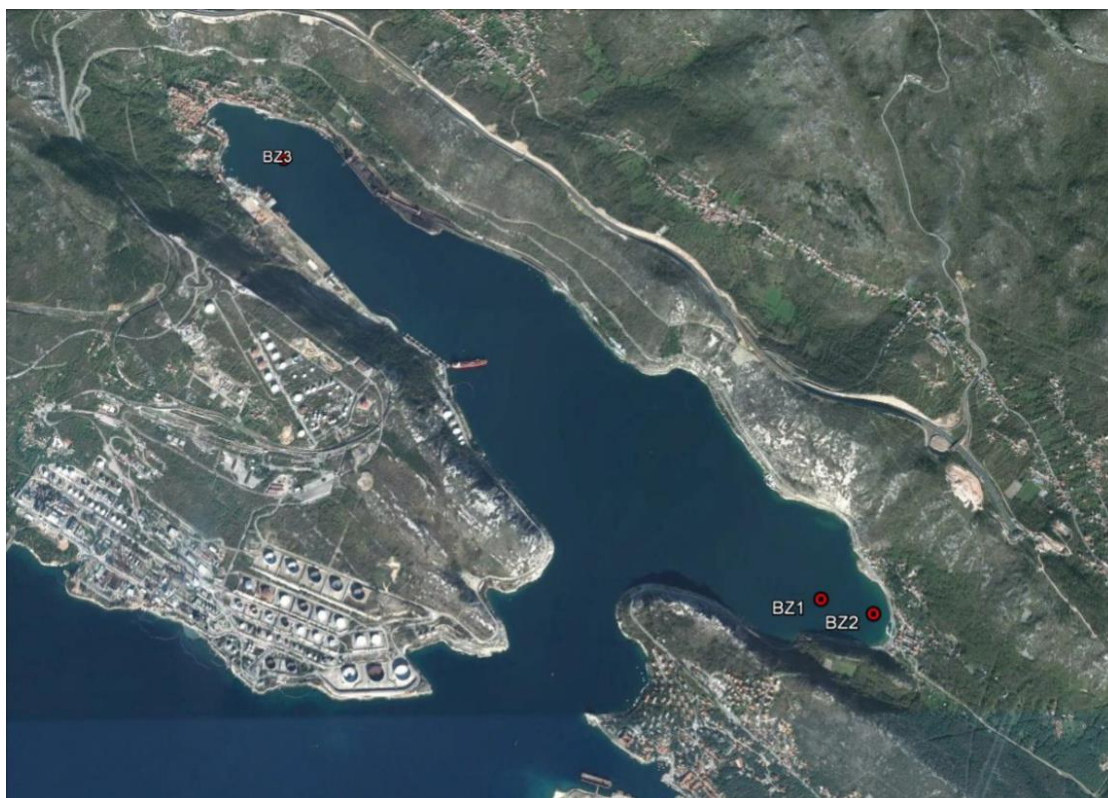


izmjena vodenih masa s priobalnim morem. Prije nekoliko godina izgrađen je sustav prikupljanja i odvodnje te se ekološko stanje na tom području poboljšalo, ali se i dalje smatra područjem izloženim značajnim antropogenim utjecajima.<sup>82</sup>

**Područja zaljeva:** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ16BZ3 (Tablica 8, Slika 7) su pod dominantnim utjecajem gradova Bakra i Kraljevice te skladišta rafinerije nafte i zaostale infrastrukture bivše koksare. Na njih utječe u priobalne vode, ali i podmorski dotoci slatke vode. Područje je pod jakim antropogenim utjecajem.<sup>82</sup>

**Tablica 8.** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ16BZ3, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Bakarski zaljev	BZ1	XI. 2012.	32	14° 34' 37"š	45° 16' 53"š
	BZ2		30	14° 33' 17"š	45° 17' 31"š
	BZ3		28	14° 32' 28"š	45° 18' 13"š



**Slika 7.** Postaje u Bakarskom zaljevu BZ16BZ3 na kojima je uzorkovan sediment

U Ka-telanskom zaljevu istraflivanja sadržaja BPA u sedimentu provedena su na postajama KZ1-KZ6 (Tablica 9, Slika 5), a sadržaja BPA u suspendiranoj tvari na postajama KZ1 i KZ4 (Tablica 10, Slika 5)

**Tablica 9.** Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1 i KZ6, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Ka-telanski zaljev	KZ1*	III. 2000. VII. 2014.	8	16°24'39"	43°32'34"
	KZ2*	III. 2000. VII. 2014.	9	16°18'21"	43°31'40"
	KZ3*	III. 2000. VII. 2014.	10	16°21'12"	43°33'01"
	KZ4*	III. 2000. VII. 2014.	9	16°18'21"	43°31'40"
	KZ5	IV. 1999. VII. 2014. XI. 1999.	15	16° 27'12"	43° 31'48"
	KZ6	IV. 1999. VII. 1999. XI. 1999.	35	16° 22'54"	43° 31'06"

\* IV - X. 2001., I - III. 2002., V 2002.- III 2003. (samo neparnih mjeseci).

**Tablica 10.** Postaje u Ka-telanskom zaljevu KZ1 i KZ4 na kojima se prikupljala suspendirana tvar, dubine mora na kojim su se nalazili otvori stupica za sediment, datumi podizanja stupica za sediment te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina	
Ka-telanski zaljev	KZ1	IV. 2000. - III. 2001. (bez XII. 2000.)	14	16°24'39"	43°32'34"	
			5,8			
			8,8			
	KZ2		4	16°18'21"	43°31'40"	
			8			
			9,2			
	KZ3		4	16°21'12"	43°33'01"	
			8,5			
			10			
	KZ4		5,2	16°18'21"	43°31'40"	
			6,5			
			8			

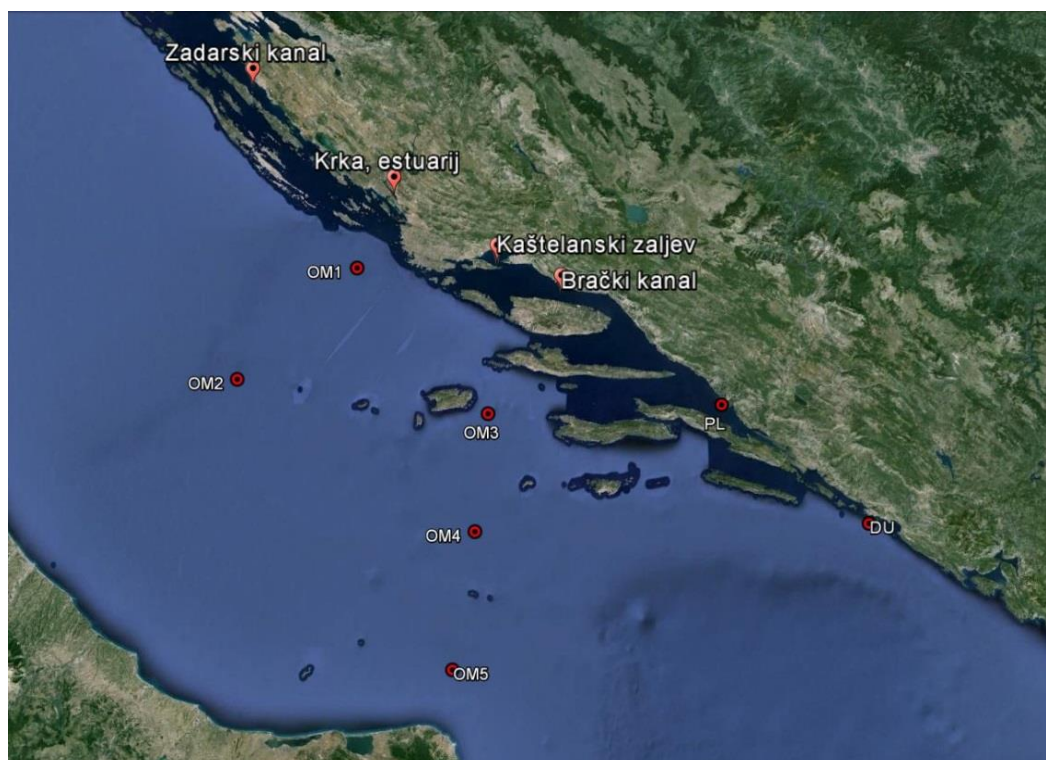
Ka-telanski zaljev najveći je zaljev u primorju srednje Dalmacije. Spojen je sa Splitskim kanalom i u njega se ulijeva rijeka Jadro te brojni podmorski izvori slatke vode. Na obalama

zaljeva nalazi se tvornica cementa, brodogradilište i teretna luka. Kroz njega se odvija intenzivan brodski promet. Do 2004. godine u zaljev su ispuštane komunalne vode, a još uvijek dio stanovnika grada Kaptola nema kanalizacijski priključak. Na obalama zaljeva aktualna je i poljoprivredna djelatnost. Gradovi koji ga okružuju su Split, Solin i Kaptol. Zaljev je pod jakim antropogenim pritiskom.<sup>82</sup>

Postaje otvorenog mora OM16OM5 odabrane su na području Jabučke kotline i Palagruškog praga (Tablica 11, Slika 8)

**Tablica 11.** Postaje otvorenog mora OM16OM5, datum uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i širina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Otvoreno more	OM1	XI. 1999.	110	15°43'18"	43°29'17"
	OM2		268	15°10'06"	43°06'34"
	OM3		105	16°20'00"	43°00'00"
	OM4		180	16°16'24"	42°36'15"
	OM5		118	16°10'16"	42°08'19"



**Slika 8.** Postaje otvorenog mora OM16OM5, postaja u luci Ploče PL i postaja ispred Dubrovnika DU, na kojima je uzorkovan sediment

U delti Neretve istraflena je i postaja u luci Plo e PL. To je postaja intenzivnog pomorskog prometa pod antropogenim utjecajem (Tablica 12, Slika 8).<sup>82</sup>

**Tablica 12.** Postaje u luci Plo e i ispred Dubrovnika, datumi uzorkovanja sedimenta, dubina vodenog stupca te geografska duljina i –irina postaja

Lokacija	Postaje	Datum	Dubina / m	Duljina	Širina
Plo e, luka	PL	IV. 1999.	18	17°24'43"	43°01'32"
		VI. 1999.			
		VI. 2011.			
Dubrovnik	DU	XI. 1999.	100	18°05'07"	42°37'07"

Postaja Dubrovnik (DU) nalazi se ispred grada Dubrovnika, pod povremenim je antropogenim utjecajem, kao i utjecajem izmjene vodenih masa s podru ja juflnog Jadrana (Tablica 12, Slika 8).

### 3.2. Uzorkovanje sedimenta i suspendirane tvari

#### 3.2.1. Uzorkovanje sedimenta

Uzorkovanje sedimenta obavljeno je istrafliva kim brodom %BIOS DVA%omotornim amcem šNaviculaõ (Ka-telanski zaljev), (Slika 9) te autonomnim ronjenjem na odre enim lokacijama.

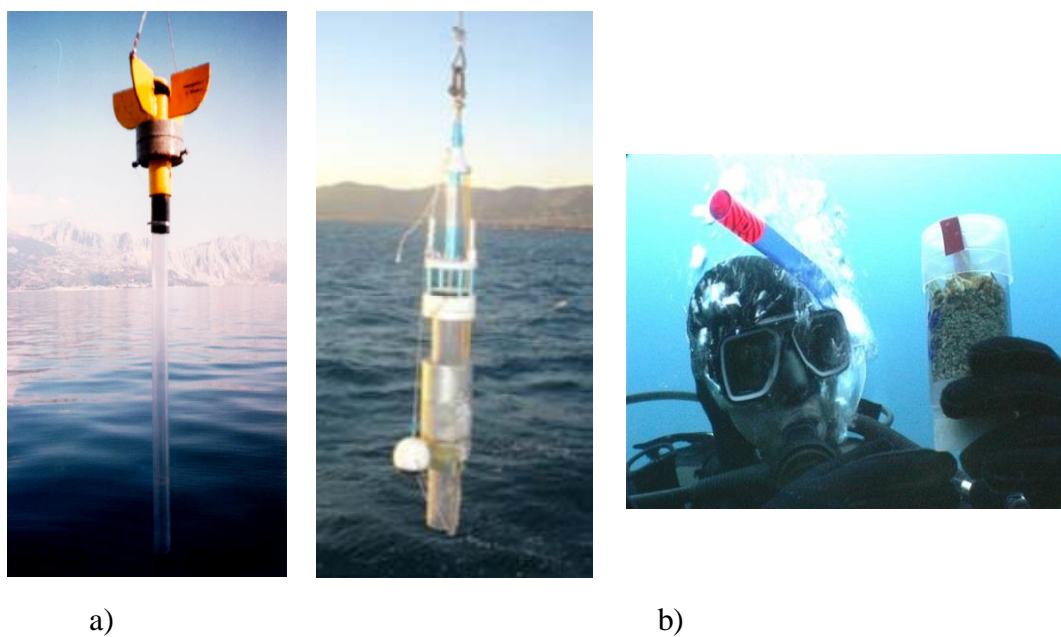


**Slika 9.** Istrafliva ki brod Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu %BIOS DVA%di motorni amac %Navicula%

Uzorkovanje sedimenta s broda provedeno je spu-tanjem gravitacijskog korera kroz vodeni stupac u morsko dno ili uz pomo autonomnog ronioca ru nim utiskivanjem plasti ne cijevi korera u morski sediment (Slika 10). Na brodu je izvu ena jezgra sedimenta istisnuta iz plasti nih cijevi korera i podijeljena na poduzorke debljine 2 cm i potom smrznuta na -18 °C do daljnje laboratorijske obrade (Slika 11).

Za analizu BPA na ve ini postaja uzet je povr-inski sloj sedimenta (0 do 2 cm ili 0 do 4 cm debljine). Na odre enim su postajama analizirane i jezgre sedimenta debljine 0 do 10 cm debljine, podijeljene na poduzorke za utvr ivanje vertikalne raspodjele masenih udjela BPA.





**Slika 10.** Uzorkovanje sedimenta a) gravitacijskim korerima i b) autonomnim ronjenjem



**Slika 11.** Uzorkovana jezgra sedimenta u plasti noj cijevi korera i poduzorci sedimenta

### 3.2.2. Uzorkovanje suspendirane tvari

Suspendirana tvar prikupljana je jednom mjesečno na odabranim postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ16KZ4) pomoću stupica za sediment. Stupice su napravljene od polietilenskih cijevi dužine 50 cm i promjera 10 cm i pričvršćene na betonska postolja u moru uz pomoć drva (Slika 12). Na svakoj su postaji stupice za sediment postavljane na 3 razine vodenog stupca (površina, sredina i pridneni sloj), a njihovo je postavljanje i vađenje obavljao autonomni ronilac.



**Slika 12.** Stupice za sediment u pridnenom sloju vodenog stupca

Tijekom razdoblja istraživanja stupice za sediment vađene su jednom mjesečno i postavljane su nove do sljedećeg prikupljanja suspendirane tvari. Ronilac je tijekom istog zarona za prikupljanje suspendirane tvari uzimao i uzorke sedimenta uz pomoć plastičnih korera. Svakih mjesec dana stupice za sediment s prikupljenim materijalom donesene su u laboratorij i ostavljene 2 sata da bi se suspendirana tvar istaložila. Materijal iz stupica za sediment potom je filtriran kroz laboratorijski filter-papir uz pomoć vakuuma. Prikupljeni filtrat filtriran je još jednom preko filter-papira promjera pora 45 µm. Profiltrirani uzorci suspendirane tvari zajedno s filterima zamrznuti su na -18 °C.

### 3.3. Analiza BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

#### 3.3.1. Kemikalije

- Bisfenol A (BPA), 99,9 %, Acros Organics, Morris Plains, NJ, SAD
- Metanol isto e za HPLC, J. T Baker, Avantor Performance Materials, Deventer, Nizozemska
- Diklormetan isto e za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD
- Acetonitril isto e za HPLC, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, SAD

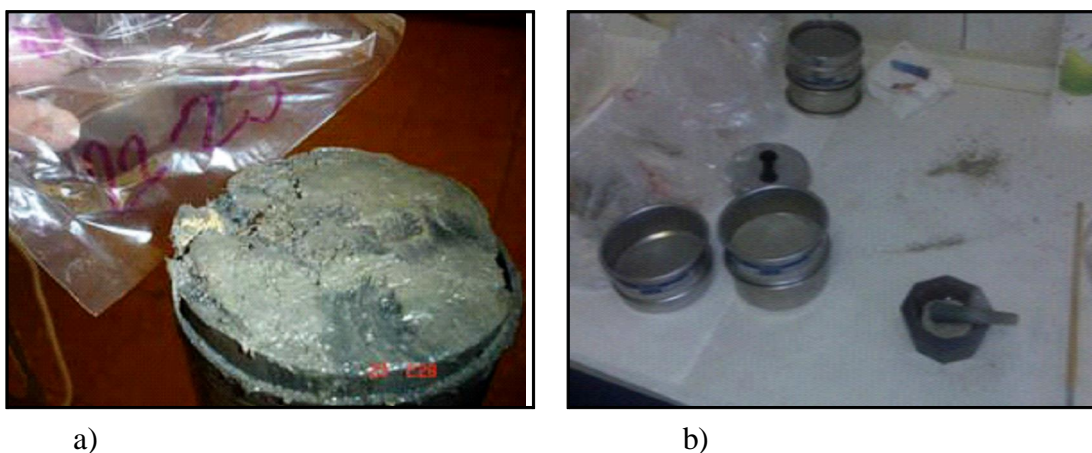
#### 3.3.2. Instrumenti i pribor

- Teku inski kromatograf Varian sastavljen od modula za uklanjanje plinova iz mobilne faze, kvaterne pumpe ProStar 230, fluorescencijskog detektora ProStar 363, automatskog uzorkiva a Autosampler 410 termostatiranog ku i-ta za kolonu ProStar 510 (Varian, Walnut Creek, CA, SAD)
- Kromatografska kolona Pinnacle II C18, 250 mm x 4,6 mm, veli ina estica 5 m, s predkolonom Pinnacle II C18, 20 mm x 4.0 mm, veli ina estica 5 m (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- Liofilizator Christ Alpha I-5 (SciQuip, Shropshire, UK)
- Ultrazvu na kupelj UR 1 (Retsch, Haan kraj Düsseldorfa, Njema ka)
- Tresilica MaxQ 2506 (Thermo Scientific, Waltham, MA SAD)
- Centrifuga Hettich Rotina 380 (Hettich, Tuttlingen, Njema ka)
- Ure aj za pripravu deionizirane vode ( isto e za HPLC) Millipore Direct - Q UV (Millipore, Bedford, MA, SAD)

#### 3.3.3. Priprava uzoraka sedimenta i suspendirane tvari za analizu BPA

Poduzorci sedimenta liofilizirani su, usitnjavani te prosijavani prije ekstrakcije kroz sito promjera otvora na mrežici od 250 m da bi se uklonili ostaci lju-turica i ve a zrna -ljunka (Slika 13).





**Slika 13.** Poduzorci sedimenta (a); sita za prosijavanje sedimenta (b)

Uzorci suspendirane tvari tako su liofilizirani, ali prosijavanje i usitnjavanje materijala nije bilo potrebno. Mase suspendirane tvari prikupljene na postajama u pojedinim slojevima vodenog stupca nisu bile dostatne za ekstrakciju, pa je suspendirana tvar prikupljena na pojedinoj postaji u određenom mjesecu na sva tri nivoa spojena u jedan uzorak.

Kako su prema različitim autorima i metodama<sup>78,80</sup> za određivanje BPA u sedimentu preporučene različite mase uzorka (od 0,5 g do 20 g) i različite kombinacije otapala za ekstrakciju, u laboratoriju je napravljen niz analiza sadržaja BPA u istom uzorku sedimenta, ali odvagom različitih masa sedimenta i primjenom različitih volumnih omjera otapala. Cilj je bio postizanje optimalnog signala BPA pri analizi ekstrakta sedimenta tekucijskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Najbolji rezultati postignuti su ekstrakcijom 5 g suhog sedimenta odnosno suspendirane tvari s 5 mL odnosno 10 mL smjese otapala  $\psi$  (metanol, diklormetan) = 9:1. Postupak ekstrakcije detaljno je opisan u poglavlju 3.3.4.

#### 3.3.4. Ekstrakcija BPA iz sedimenta i suspendirane tvari

Za ekstrakciju BPA iz sedimenta i suspendirane tvari razrađena je sljedeća metoda:

1. Odvagati  $5,0 \pm 0,2$  g uzorka liofiliziranog i prosijanog sedimenta ili liofilizirane suspendirane tvari u polipropilensku kivetu s kapacitetom volumena 50 mL (Slika 14).



**Slika 14.** Polipropilenske kivete ( $V = 50$  mL) s uzorkom nakon ekstrakcije i centrifugiranja te staklene posudice s  $\varphi$  pom ( $V = 2$  mL)

2. U uzorak sedimenta dodati 5 mL smjese otapala za ekstrakciju  $\varphi$  (metanol, diklormetan) = 9:1,
3. U uzorak suspendirane tvari dodati 10 mL smjese otapala za ekstrakciju  $\varphi$  (metanol, diklormetan) = 9:1.
4. Kivetu s uzorkom i otapalom za ekstrakciju staviti u ultrazvu nu kupelj 60 min
5. Nakon ultrazvu ne ekstrakcije kivetu s uzorkom staviti na tresilicu i nastaviti postupak ekstrakcije potresivanjem uzorka 120 minuta
6. Nakon ekstrakcije uzorak centrifugirati 40 min pri 2500 g u minuti na 4 °C
7. Supernatant odvojiti i profiltrirati kroz politetrafluoretilenski (PTFE) filter promjera pora 0,45  $\mu$ m u staklene posudice volumena 2,0 mL namijenjene za autouzorkiva teku inskog kromatografa

Nakon provedenog postupka ekstrakcije BPA iz sedimenta odnosno suspendirane tvari, ekstrakti su analizirani HPLC-om ili  $\varphi$  uvaju u hladnjaku do analize.

### 3.3.5. Radni uvjeti tekućinskokromatografske analize

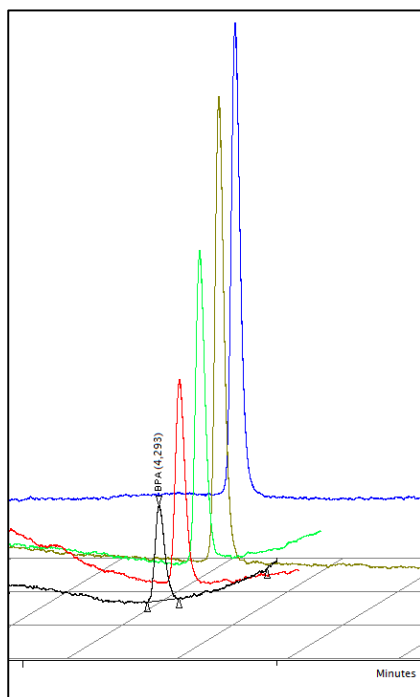
- Pokretna faza: (A) deionizirana voda i (B) acetonitril
- Gradijentno eluiranje (linearni gradijent) analita (Tablica 13)
- Protok pokretne faze:  $1 \text{ mL min}^{-1}$
- Temperatura kolone:  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Volumen injektiranog uzorka:  $10 \text{ } \mu\text{L}$
- Fluorescencijski detektor: valna duljina pobuđenja  $227 \text{ nm}$ , valna duljina emisije  $313 \text{ nm}$

**Tablica 13.** Uvjeti gradijentnog eluiranja BPA s HPLC-kolone

$t / \text{min}$	Voda $\varphi / \%$	Acetonitril $\varphi / \%$
0	40	60
10,0	10	90
12,5	50	50
13,0	40	60

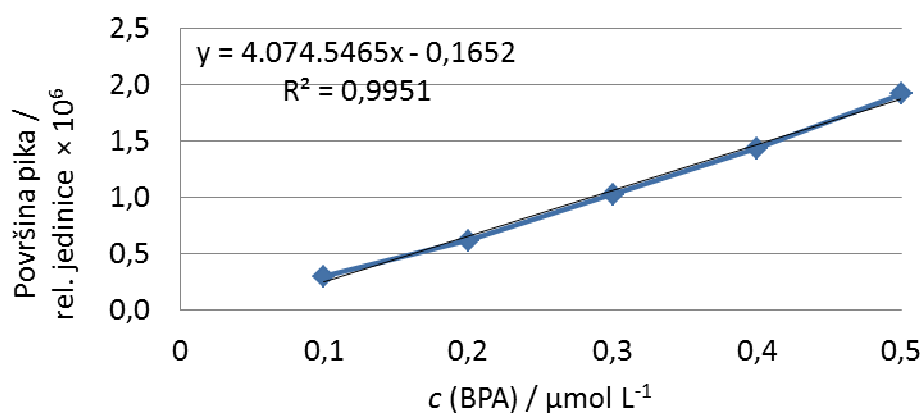
### 3.3.6. Standardne otopine za određivanje BPA u ekstraktima sedimenta i suspendirane tvari

Standardne otopine BPA pripravljene su u metanolu u 5 različitih koncentracija ( $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $0,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  i  $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Te su otopine rabljene kao vanjski standardi za izradu kalibracijskih pravaca za tekućinskokromatografsko određivanje BPA ekstrahiranog iz sedimenata i suspendirane tvari. Svaka je standardna otopina injektirana u kromatografsku kolonu po tri puta. Na Slici 15 prikazani su kromatogrami kalibracijskih otopina rastuće koncentracije BPA. Vrijeme zadržavanja BPA na tekućinskokromatografskoj koloni bilo je  $4,293 \text{ min}$ .



**Slika 15.** Kromatogrami kalibracijskih otopina BPA pripremljenih u deioniziranoj vodi

Linearnom regresijom koncentracija standardnih otopina BPA i odziva fluorescencijskog detektora (površina pikova) izrađivan je kalibracijski pravac prikazan na Slici 16.



**Slika 16.** Kalibracijski pravac za tekućinskokromatografsko određivanje BPA u ekstraktima morskih sedimenata i suspendirane tvari

Maseni udio BPA u sedimentu ili suspendiranoj tvari računa se prema izrazu:

$$w(\text{BPA}) = c(\text{BPA}) \times V(\text{ekstrakta}) \times M_r(\text{BPA}) / m(\text{uzorak})$$

gdje je:

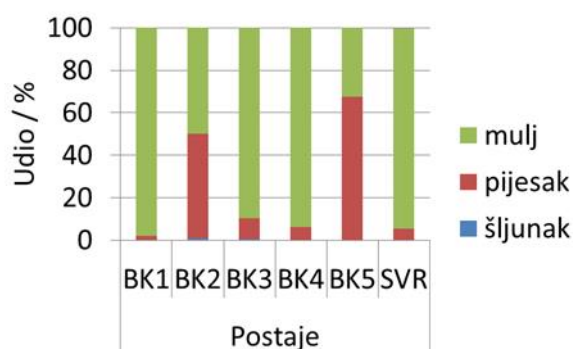
$w$ (BPA)	maseni udio BPA u $\mu\text{g kg}^{-1}$ suhe tvari ( <b>s.t.</b> ) sedimenta ili suspendirane tvari
$c$ (BPA)	koncentracija BPA u ekstraktu
$V$ (otopine)	volumen ekstrakta
$m$ (uzorak)	odvaga uzorka sedimenta ili suspendirane tvari
$M_r$ (BPA)	molekulska masa BPA

## § 4. REZULTATI

### 4.1. Okolišni parametri

#### 4.1.1. Sastav sedimenta prema veličini čestica

Granulometrijski sastav sedimenta je na svim postajama istraflivanim u ovom radu određen kao udio čestica veličine –ljunka ( $> 2$  mm), pijeska (0,063 mm do 2 mm) i mulja ( $< 0,063$  mm). Na Slici 17 prikazani su udjeli pojedinih frakcija u sedimentima skupljenim na postajama u Bračkom kanalu i postaji u Splitskim vratima.



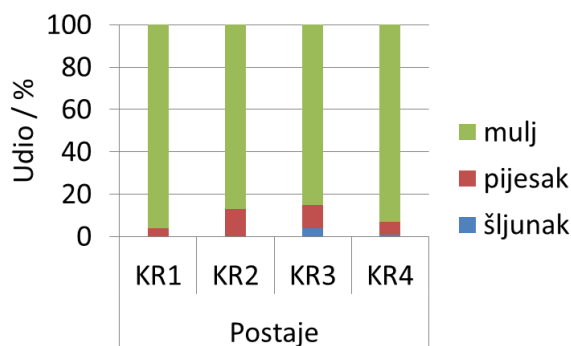
**Slika 17.** Udio –ljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Bračkom kanalu (BK1-BK5 i SVR)

Iz Slike 17 uočljivo je da na većini postaja prevladavaju sitnozrnate čestice mulja u udjelima od 35 % do 98 % (BK1, BK2, BK4 i SVR). Postaje s najvećim udjelom krupnije frakcije veličine pijeska su BK2 i BK5 s udjelima pijeska u sedimentu od 50 % i 69 %. Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji<sup>84</sup> na postajama BK1, BK3, BK4 i SVR je mulj, a na postajama s većim udjelom pijeska BK2 i BK5, muljeviti pijesak (Tablica 14).

**Tablica 14.** Tip sedimenta na istraživanim postajama prema Folkovoj<sup>84</sup> klasifikaciji

Postaja	Tip sedimenta
BK1	Mulj
BK2	Muljeviti pijesak
BK3	Mulj
BK4	Mulj
BK5	Muljeviti pijesak
SVR	Mulj
KR1	Mulj
KR2	Pjeskoviti mulj
KR3	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak
KR4	Mulj
KZ1	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj
KZ2	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ3	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ4	Šljunkovito muljeviti pijesak
KZ5	Neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj
KZ6	Pjeskoviti mulj
ZD	Mulj
ŠI	Mulj
SL	Pjeskoviti mulj
PL	Pjeskoviti mulj
DU	Pjeskoviti mulj
OM1	Pjeskoviti mulj
OM2	Pjeskoviti mulj
OM3	Neznatno šljunkovito muljeviti pijesak
OM4	Pjeskoviti mulj
OM5	Pjeskoviti mulj

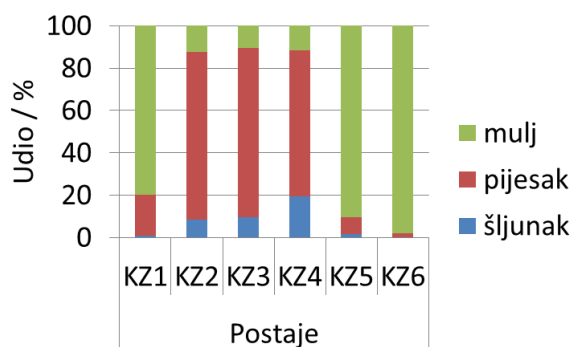
U sedimentu postaja u području estuarija rijeke Krke prevladavaju i su estice mulja zastupljene u udjelima od 82 % do 95 %, dok su estice šljunka i pijeska zastupljene u udjelima od 5 % do 18% (Slika 18).



**Slika 18.** Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1-KR4)

Prema Folkovoj klasifikaciji sediment na postajama KR1 i KR4 pripada mulju, na postaji KR2 pjeskovitom mulju, a na postaji KR3 je neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj (Tablica 14).

U sedimentu postaja u području Kaštelanskog zaljeva udio šljunka je na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 znatno viši (od 9 % do 19 %) i pijeska (od 20 % do 80 %) u odnosu na postaje KZ1, KZ5 i KZ6 gdje je prevladavajuća sitnija frakcija (Slika 19).

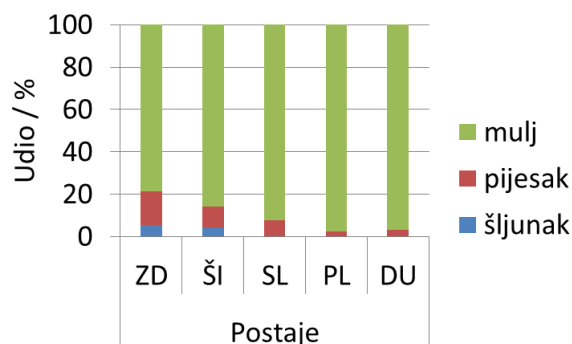


**Slika 19.** Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1-KZ6)

Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji na postaji KZ1 i KZ5 je neznatno šljunkoviti pjeskoviti mulj, na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 šljunkovito muljeviti pijesak, a na postaji KZ6 pjeskoviti mulj (Tablica 14)

Granulometrijski sastav sedimenta na postajama smještanim u području luka većih gradova uz obalu Jadrana (Zadar, Trogir, Šibenik, Split, Ploče i Dubrovnik) prikazan je na Slici 20.

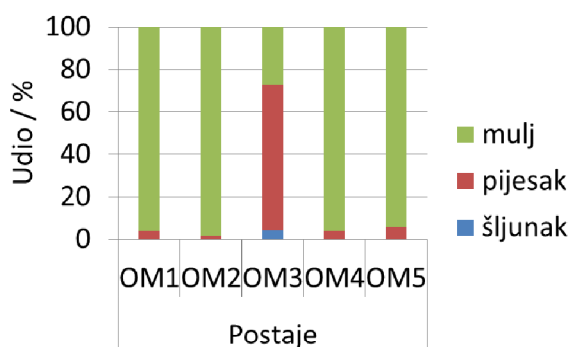




**Slika 20.** Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama u lukama gradova Zadra, Trogira, Šibenika, Splita, Ploče i Dubrovnika (ZD, T, Š, SL, PL, DU)

U sedimentu svih postaja u lukama najzastupljenija je frakcija mulja (od 80 % do 95%), a najveći udio krupnije frakcije bio je u sedimentu postaja ZD i T (Slika 20). U skladu s udjelima estica različitih veličina, sediment ovih postaja klasificiran je kao mulj, a na postajama SL, PL i DU kao pjeskoviti mulj (Tablica 14).

Na postajama u području otvorenog mora (OM1-OM5) u granulometrijskom sastavu uoči je prevladavajući udio sitnozrnate frakcije (od 95 % do 98 %), osim na postaji OM3 gdje je udio mulja bio samo 26 % (Slika 21).



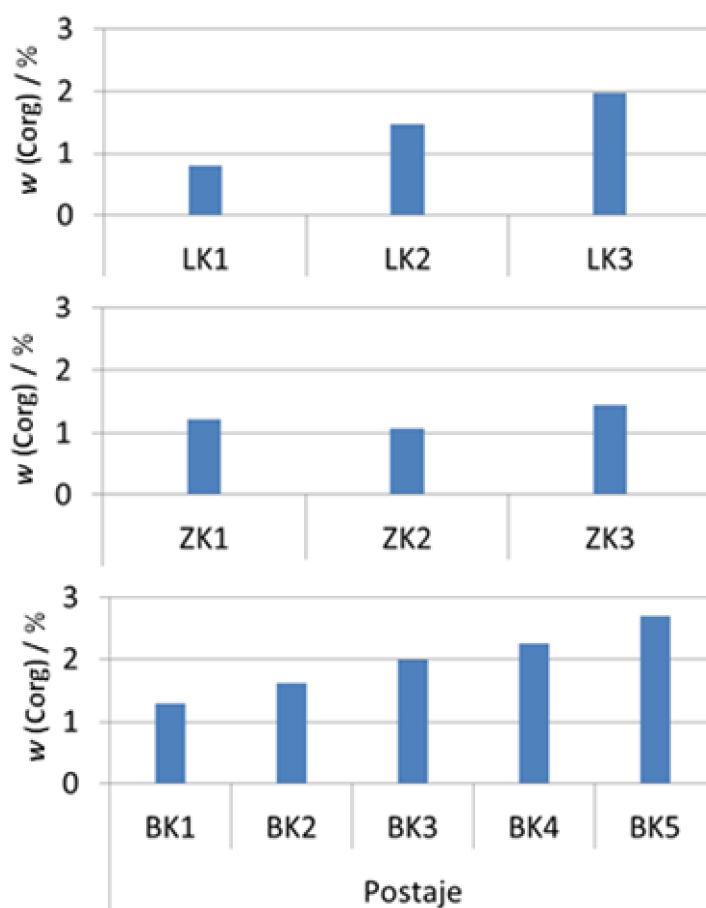
**Slika 21.** Udio šljunka, pijeska i mulja u sedimentu na postajama otvorenog mora (OM1-OM5)

Na postaji OM3 najzastupljenija frakcija bila je pijesak s udjelom od 69 %, dok je udio šljunka bio 5 % (Slika 21). Sediment na postaji OM3 klasificiran je stoga kao neznatno

–ljunkovito muljeviti pijesak, a na ostalim postajama otvorenog mora kao pjeskoviti mulj (Tablica 14).

#### 4.1.2. Organska tvar i organski ugljik u sedimentu

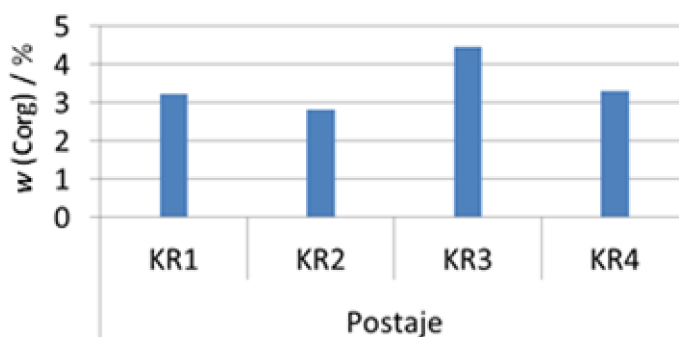
Sadržaj organske tvari u sedimentu istraživanih postaja prikazan je kao maseni udio organskog ugljika (Corg, Slike 22-24) ili kao maseni udio organske tvari (OT, Slike 25 i 26).



**Slika 22.** Maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta na postajama u Limskom (LK1–LK3), Zadarskom (ZK1–ZK3) i Bračkom kanalu (BK1–BK5)

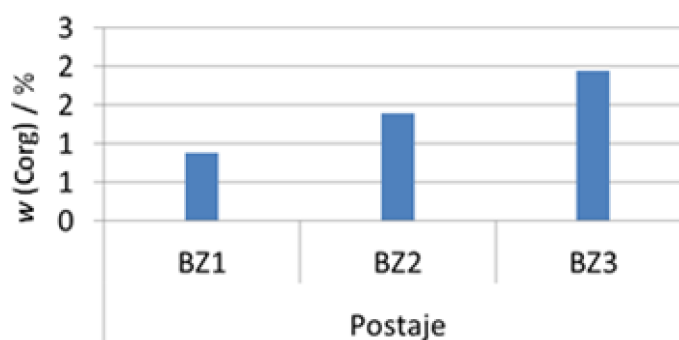
Na postajama u području Limskog, Zadarskog i Bračkog kanala maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta su bili u rasponu od 0,79 % na postaji LK1 do 2,70% na postaji BK5. Prosječni maseni udio Corg u sedimentu sva tri kanala bio je  $1,6 \pm 0,53$  %. Maseni udjeli Corg udjeli u sedimentu na postajama u Limskom kanalu bili su u rasponu od 0,79 % na postaji LK1 do 1,9 % na postaji LK3 s prosječnom vrijednosti od  $1,41 \pm 0,48$  %. Raspon masenih udjela Corg u sedimentu na postajama u Zadarskom kanalu bio je najuži (od 1,06 % do 1,44 %), a raspodjela po postajama bila je ujednačena. U Bračkom su kanalu maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sedimentu bili u rasponu od 1,30 % na postaji BK1 do 2,70 % na postaji BK5 s prosječnom vrijednosti od  $1,97 \pm 0,49$  %. Na Slici 22 uočljiv je porast udjela Corg udjela na postajama u smjeru od istoka prema zapadu, to nije s približavanjem postaja gradu Splitu.

Maseni udjeli Corg u površinskom sloju sedimenta u estuariju rijeke Krke u rasponu od 2,81 % do 4,46% i s prosječnom vrijednosti od  $3,45 \pm 0,61$  %, bili su značajno viši od udjela u sedimentu kanalskih područja. Najviši maseni udjel Corg zabilježen je u sedimentu postaje KR3, a najmanji na postaji KR2 (Slika 23).



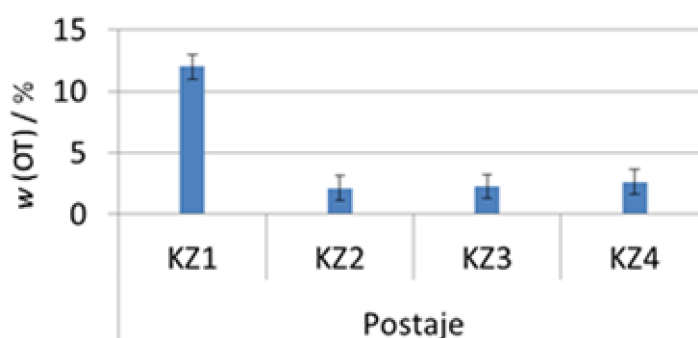
**Slika 23.** Maseni udjeli organskog ugljika u površinskom sloju sedimenta na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1 do KR4)

U sedimentu zaljevskih postaja na području Bakarskog zaljeva određeni su maseni udjeli Corg, dok su u sedimentima Kaštelanskog zaljeva određeni maseni udjeli organske tvari. Maseni udjeli Corg u površinskom sloju sedimenta u Bakarskom zaljevu bili su u rasponu od 0,88 % na postaji BZ1 do 1,9 % na postaji BZ3 s prosječnom vrijednosti od  $4,41 \pm 0,44$  % (Slika 24).



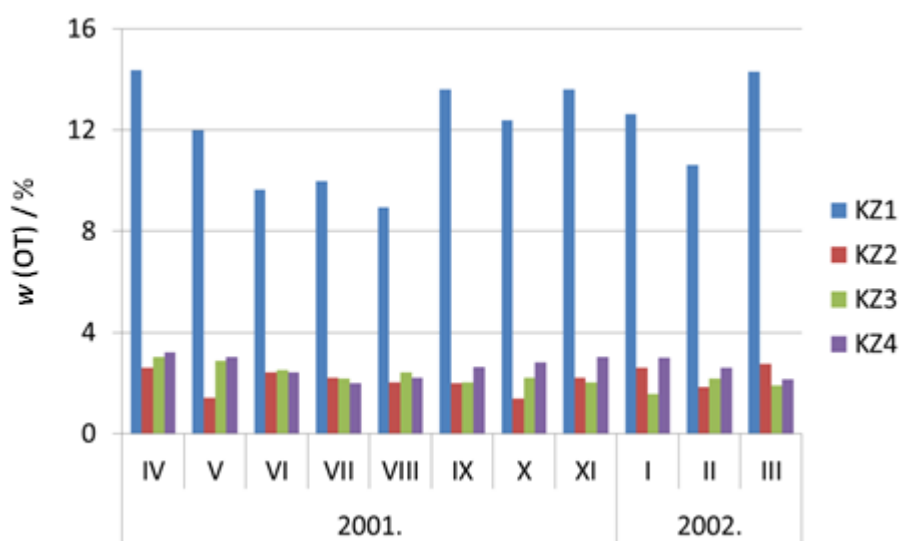
**Slika 24.** Maseni udjeli organskog ugljika na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1óBZ3)

Maseni udjeli organske tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu bili su u rasponu od 1,40 % na postaji KZ2 do 14,37 % na postaji KZ1. Iz Slike 25 uo lijeva je zna ajno vi-a srednja vrijednost udjela organske tvari na postaji KZ1 ( $12,01 \pm 1,85\%$ ) u odnosu na ostale postaje gdje su srednje vrijednosti masenih udjela bile ujedna ene (2,13 % do 2,65%).



**Slika 25.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1óKZ4)

Iz mjese ne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu na postajama unutar Ka-telanskog zaljeva (Slika 26), najuo lživije su promjene na postaji KZ1. Na toj su postaji maseni udjeli organske tvari u povr-ínskom sedimentu bili najniífi tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uo ene sezonske promjene u udjelu organske tvari u povr-ínskom sedimentu



**Slika 26.** Maseni udio organske tvari u sedimentu na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1óKZ4) u periodu od travnja 2001. do oflujka 2002.

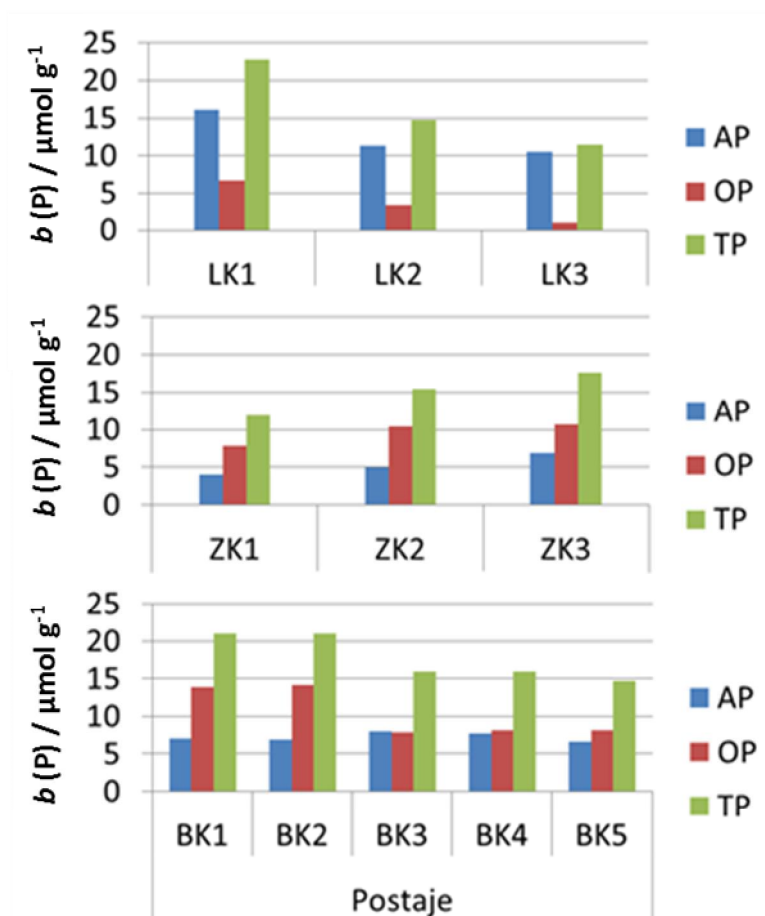
#### 4.1.3. Fosfor u sedimentu

Na istraflivanim lokacijama odre en je i sadrflaj fosfora u sedimentu izraflen kao molalitet ukupnog (TP), anorganskog (AP) i organskog (OP) oblika fosfora. Fosfor u sedimentu, uz sadrflaj ugljika i granulometrijski sastav pripada skupini geokemijskih karakteristika sedimenta i dobar je pokazatelj trofi kog statusa vodenog stupca.<sup>88</sup>

U sedimentu kanalskih podru ja (Limskog, Zadarskog i Bra kog kanala) molaliteti ukupnog fosfora u povr-ínskom sloju bili su u rasponu od 11,46  $\mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji LK3 do 22,79  $\mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji LK1 (Slika 27). Srednja vrijednost molaliteta TP u sedimentu na svim kanalskim postajama bila je  $16,61 \pm 3,50 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

U Limskom kanalu molalitet TP bio je u rasponu 11,49  $\mu\text{mol g}^{-1}$  do 22,79  $\mu\text{mol g}^{-1}$  s prosje nom vrijednosti od  $16,36 \pm 4,74 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Na postajama u Zadarskom kanalu molaliteti TP bili su u rasponu 11,96  $\mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji ZK1 do 17,69  $\mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji ZK3, a srednja vrijednost od  $15,03 \pm 2,35 \mu\text{mol g}^{-1}$  bila je malo nifla od vrijednosti odre ene u sedimentima Limskog kanala. U sedimentima s podru ja Bra kog kanala je srednja vrijednost molaliteta ukupnog fosfora od  $17,72 \pm 2,72 \mu\text{mol g}^{-1}$  bila vi-a nego u ostalim kanalskim

područjima (Slika 27). U Bračkom kanalu je najniži molalitet TP određen u sedimentu na postaji BK5 ( $14,75 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), a najviši na postaji BK2 ( $21,02 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

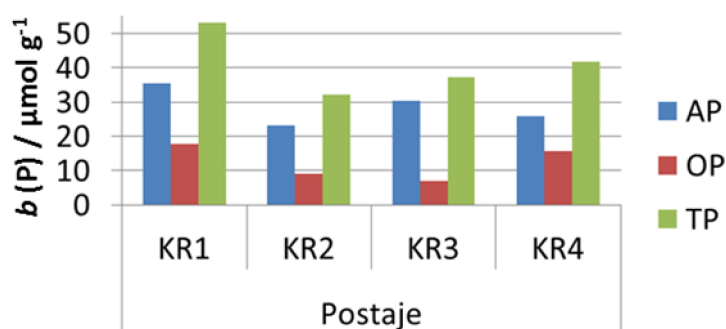


**Slika 27.** Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Limskom (LK1 do LK3), Zadarskom (ZK1 do ZK3) i Bračkom kanalu (BK1 do BK5)

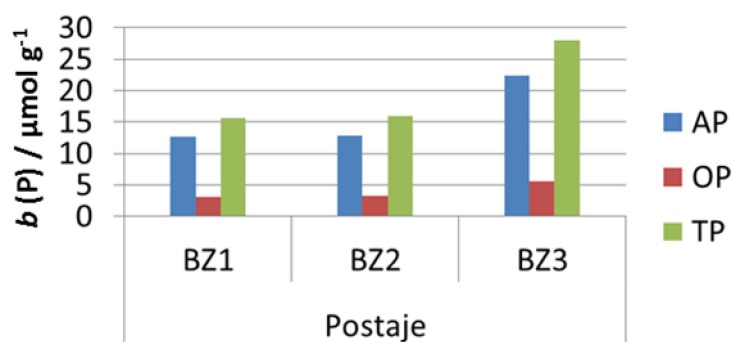
Molalitet anorganskog fosfora bio je u rasponu od  $4,07 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji ZK1 do  $16,10 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji LK1: Srednja vrijednost molaliteta AP u sedimentima svih triju kanalskih područja bila je  $8,21 \pm 3,20 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Molalitet organskog fosfora bio je u rasponu od  $0,93 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji LK3 do  $14,09 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji BK2, a srednja vrijednost molaliteta OP u sedimentima svih triju kanalskih područja bila je  $8,41 \pm 3,78 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

Iz slike 30 uočljivo je da je u sedimentima s postajama u Zadarskom i Bračkom kanalu određen viši molalitet AP nego OP, dok je u sedimentima Limskog kanala u ukupnom fosforu organski fosfor zastupljeniji od anorganskog.

U površinskom sedimentu prikupljenom u estuariju rijeke Krke molalitet TP bio je u rasponu od  $32,28 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji KR2 do  $53,01 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji KR1 s prosječnom vrijednosti od  $41,04 \pm 7,66 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Raspon molaliteta AP bio je od  $23,19 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji KR2 do  $35,31 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji KR1. Značajno niže vrijednosti molaliteta određene su za OP čiji je raspon bio od  $6,99 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji KR3 do  $17,70 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji KR1 (Slika 28). U sedimentima svih postaja estuarijskog područja molalitet AP bio je gotovo dvostruko viši od molaliteta OP.



**Slika 28.** Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u estuariju rijeke Krke (KR1–KR4)



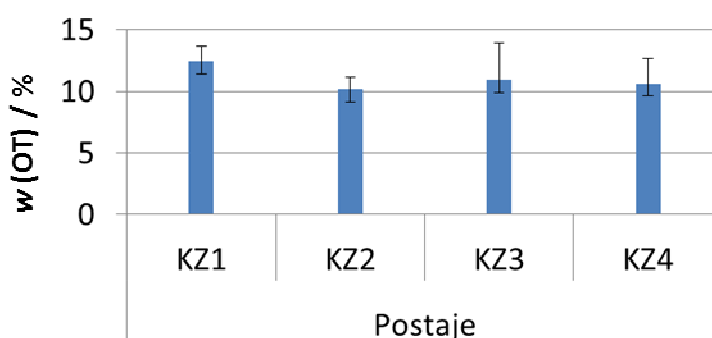
**Slika 29.** Molaliteti organskog (OP), anorganskog (AP) i ukupnog fosfora (TP) u sedimentu na postajama u Bakarskom zaljevu (BZ1–BZ3)

U sedimentu postaja u Bakarskom zaljevu molalitet TP bio je u rasponu od  $15,69 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji BZ1 do  $27,91 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji BZ3. AP je bio značajno zastupljeniji oblik fosfora u ukupnom fosforu od OP. Raspon molaliteta AP bio je od  $12,67 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji BZ1 do  $22,43 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji BZ3, dok je molalitet OP bio od  $3,02 \mu\text{mol g}^{-1}$  u sedimentu na postaji BZ1 do  $5,48 \mu\text{mol g}^{-1}$  na postaji BZ3. Uzimajući u obzir

sedimente na svim postajama u Bakarskom zaljevu srednja vrijednost molaliteta AP bila je  $15,98 \pm 4,56 \mu\text{mol g}^{-1}$ , a molaliteta OP  $3,89 \pm 1,13$  (Slika 29).

#### 4.1.4. Udio organske tvari u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca

Maseni udjeli organske tvari u uzorcima suspendirane tvari iz Ka-telanskog zaljeva bili su u rasponu od 8,83 % na postaji KZ4 do 19,89 % na postaji KZ3 (Slika 30).



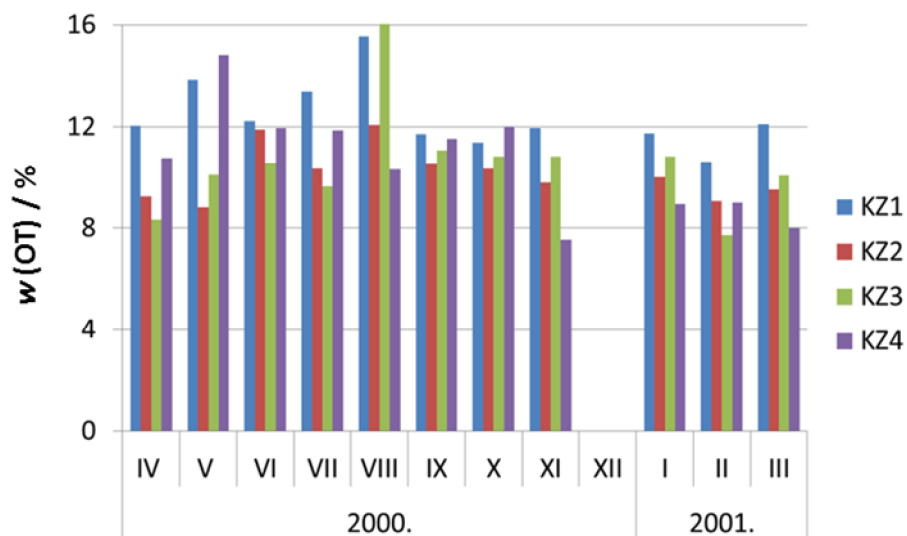
**Slika 30.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela organske tvari u suspendiranoj tvari uzorkovanoj na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) od travnja 2000. do ofljuka 2001. godine

Prosje ni maseni udio OT u suspendiranoj tvari iz vodenog stupca bio je tijekom razdoblja uzorkovanja  $11,19 \pm 0,87$  %. Sli no udjelu organske tvari u sedimentu (Slika 25), najvi-a je srednja vrijednost udjela OT u suspendiranoj tvari odre ena na postaji KZ1 ( $12,52 \pm 1,30$  %), a najni fla na postaji KZ2 ( $10,20 \pm 1,02$  %) (Slika 30).

Iz mjese ne raspodjele udjela OT u suspendiranoj tvari na postajama unutar Ka-telanskog zaljeva (Slika 31) vidljivo je da su tijekom ve eg dijela godine najvi-e vrijednosti odre ene na postaji KZ1. Izuzetak su uzorci skupljeni u svibnju i listopadu kad su najvi-i udjeli OT u suspendiranoj tvari izmjereni na postaji KZ4 te uzorci skupljeni u kolovozu kad je maksimalna vrijednost izmjerena na postaji KZ3.

Razmotri li se vremenska raspodjela masenih udjela OT u suspendiranoj tvari po pojedinim postajama (Slika 31) uo ava se da su na ve ini postaja maseni udjeli OT bili vi-i u toplijem (od svibnja do rujna) nego u hladnijem dijelu godine te da su na tri postaje (KZ1, KZ2 i KZ3) maksimalne vrijednosti izmjerene upravo u kolovozu 2000. godine.





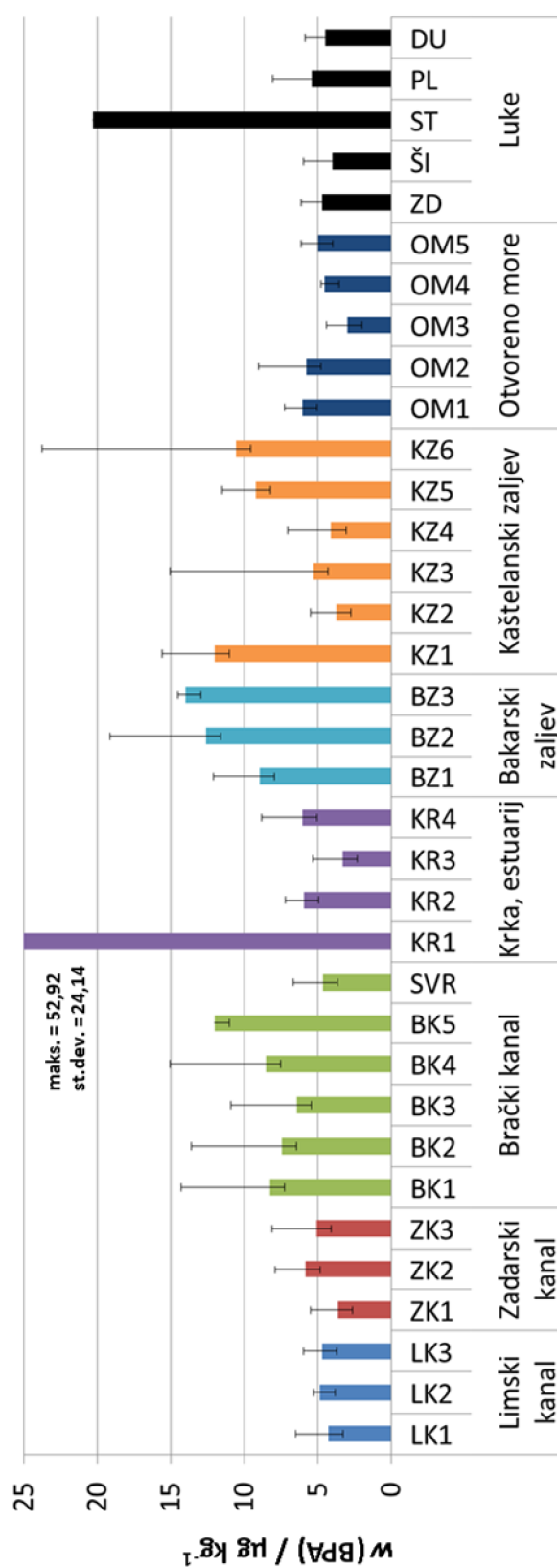
**Slika 31.** Maseni udio organske tvari u suspendiranoj tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ4) u periodu od travnja 2000. do ofljka 2001. (u prosincu 2000. godine uzorci nisu skupljeni)

## 4.2. BPA u sedimentu

### 4.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora

BPA je detektiran u svim istraflivanim uzorcima sedimenta Jadrana, bilo u površinskom sloju sedimenta, bilo u jezgrama sedimenata od 1 cm do 10 cm debljine. Raspon masenih udjela u istraflivanim uzorcima bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u siječnju 2003. do  $69,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR1 u prosincu 2012., sa srednjom vrijednosti od  $6,23 \pm 6,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Od prikupljenih uzoraka sedimenta istraflivanih područja najveći broj uzoraka bili su površinski sedimenti. Na Slici 32 su prikazane srednje vrijednosti masenih udjela BPA u površinskom sloju sedimenta debljina 0 do 4 cm. Najniža je srednja vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu izrađena za postaju otvorenog mora OM3 ( $2,99 \pm 1,38 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), a najviša za postaju KR1 u estuariju Krke ( $52,92 \pm 24,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Prosječna vrijednost udjela BPA u svim površinskim sedimentima bila je  $8,21 \pm 8,48 \mu\text{g kg}^{-1}$ .



**Slika 32.** Maseni udjeli BPA u sedimentu svih istraživanih postaja u Jadranu (srednje vrijednosti sa standardnim devijacijama)

U kanalskim su područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal) prosječni maseni udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu od  $3,60 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ZK1 do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BK5, sa srednjom vrijednosti od  $6,30 \pm 2,30 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Unutar kanalskih postaja su srednje vrijednosti masenih udjela BPA u sedimentu Zadarskog i Limskog kanala bile značajno niže od srednjih vrijednosti određenih u sedimentu Bračkog kanala. Srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentu u Zadarskom kanalu bile su od  $3,60 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ZK1 do  $5,80 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ZK3 postaji, s prosječnom vrijednošću od  $4,84 \pm 0,90 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Prosječni udjeli BPA u sedimentu Bračkog kanala bili su od  $4,63 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji SVR do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BK5. Prosječna vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu Bračkog kanala je bila  $7,88 \pm 2,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Raspon prosječnih masenih udjela BPA u sedimentu postaja područja estuarija rijeke Krke bio je od  $3,25 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR3 do  $52,92 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR1 postaji –to je ujedno najviša srednja vrijednost određena za sedimente Jadrana u ovom istraživanju. Prosječna vrijednost udjela masenih BPA u sedimentu svih ispitivanih postaja estuarija Krke stoga je bila  $17,04 \pm 20,74 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

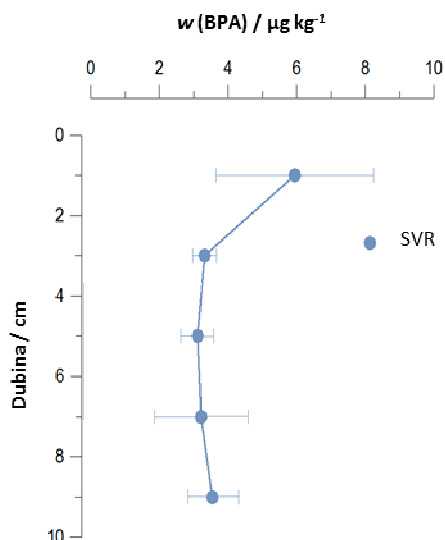
U sedimentu zaljevskih postaja u Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu prosječni je maseni udio BPA bio  $8,93 \pm 3,57 \mu\text{g kg}^{-1}$ . U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentima bio od  $8,90 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BZ1 do  $13,97 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BZ3. Prosječna vrijednost masenih udjela BPA u sedimentu Bakarskog zaljeva ( $11,82 \pm 2,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) bila je viša od vrijednosti određene za Kaštelanski zaljev ( $7,49 \pm 3,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Raspon udjela BPA u sedimentu unutar Kaštelanskog zaljeva bio je od  $3,73 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ1.

Na postajama otvorenog mora (OM16OM5) maseni udjeli BPA u sedimentu bili su od  $2,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM3) do  $6,04 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM1), sa srednjom vrijednosti od  $4,86 \pm 1,08 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

U sedimentu postaja smještenih ispred luka velikih gradova (Zadar, Trogir, Split, Ploče, Dubrovnik) prosječna vrijednost masenih udjela BPA bila je  $7,78 \pm 6,27 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Raspon udjela BPA u sedimentima u neposrednoj blizini luka bio je od  $3,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji TŽ do  $20,29 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ST (Slika 32).

#### 4.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

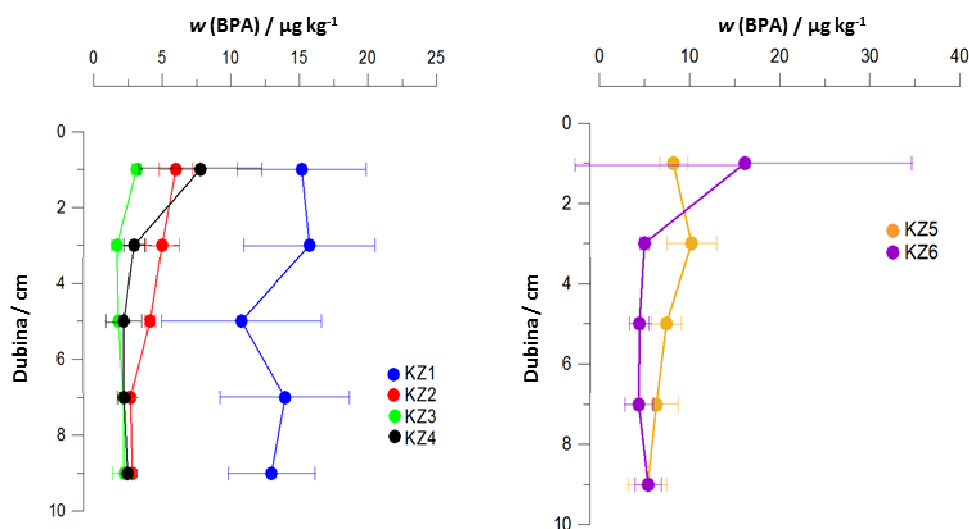
U jezgrama sedimenata uzetim na vi-e lokacija u Jadranu (Bra ki kanal, Ka-telanski zaljev, otvoreno more, luke) maseni udjeli BPA odre eni su u vertikalnim poduzorcima debljine 2 cm. Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu s razli itih lokacija prikazani su na Slikama 33 do 36.



**Slika 33.** Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenta na kanalskoj postaji u Splitskim vratima (SVR)

U okviru kanalskih područja, na postaji u Splitskim vratima (Slika 33) iz vertikalnog je profila vidljivo da je u površinskom sloju sedimenta debljine do 2 cm maseni udio BPA ( $5,95 \pm 2,29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) dvostruko viši u odnosu na dublje slojeve sedimenta gdje je raspodjela udjela BPA bila ujednaena (prosječno  $3,83 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

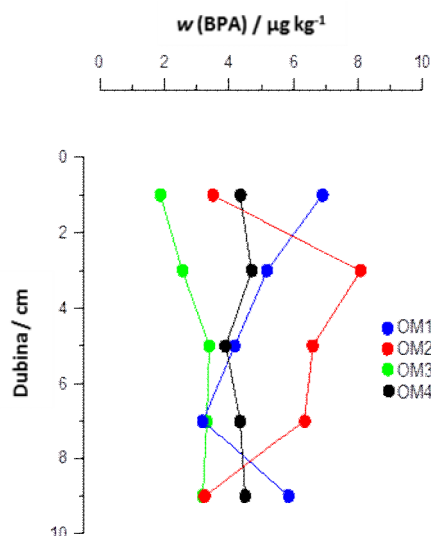
Unutar postaja u zaljevima, vertikalni profili masenih udjela BPA u sedimentu određeni su na postajama u Ka-telanskom zaljevu KZ1-KZ4 u otljku 2000. godine te postajama KZ5 i KZ6 1999. godine. (Slika 34).



**Slika 34.** Vertikalni profili masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama u Ka-telanskom zaljevu (KZ1-KZ6)

Iz vertikalnih profila vidljive su značajno više srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 ( $13,72 \pm 3,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) u odnosu na ostale postaje u zaljevu. Uočavaju se i nešto viši udjeli BPA u sloju sedimenta do 4 cm dubine nego u dubljim slojevima. Relativno visoka srednja vrijednost masenih udjela BPA zabilježena je u sedimentu na postaji KZ5 ( $7,5 \pm 2,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Na Slici 34 uočljiva je i skupina postaja (KZ2, KZ3 i KZ4) na kojima su srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentu bile u rasponu od  $2,21 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $5,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Na tim su postajama vertikalni profili udjela BPA u sedimentu slični i karakterizira ih blago povećani udio BPA u površinskom sloju i ujednaeni udjeli u dubljim slojevima. Izuzetak je postaja KZ4 s povećanim udjelom BPA u površinskom sloju sedimenta ( $7,79 \pm 3,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Relativno visoki udjeli BPA nađeni su i u sedimentu postaje KZ6 ( $7,06 \pm 8,02 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Na toj su postaji najviša srednja vrijednost i standardna devijacija udjela BPA određene u površinskom sloju sedimenta ( $16,12 \pm 15,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), dok je daljnja raspodjela udjela BPA po dubini sedimenta bila ujednaena, slično kao na postajama KZ2, KZ3 i KZ4.

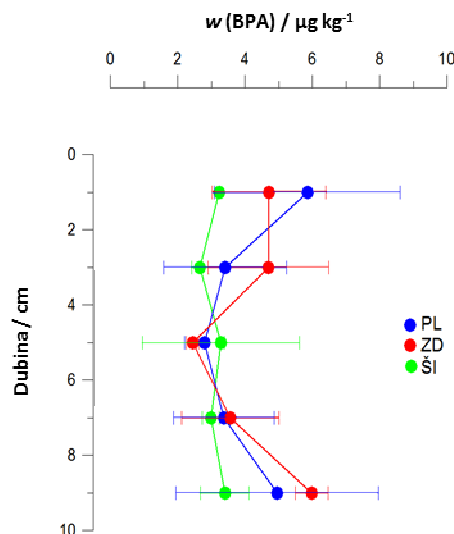
Iz vertikalne raspodjele udjela BPA u sedimentu postaja otvorenog mora uočljivi su viši maseni udjeli BPA u sedimentu postaje OM2 ( $5,55 \pm 1,84 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) u odnosu na ostale postaje sa srednjim vrijednostima udjela BPA od  $3,13 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $4,45 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 35).



**Slika 35.** Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama otvorenog mora (OM1-OM5)

U vertikalnom profilu udjela BPA u sedimentu postaje OM2 uo lživ je izrazito nizak udjel BPA u površinskom sloju i znatno viši udjeli BPA u sloju sedimenta dubine od 2 cm do 8 cm, što je bitno različito od profila udjela BPA u ostalim sedimentima otvorenog mora. Na postajama OM3 i OM4 je vertikalna distribucija udjela BPA relativno ujednačena, pa su srednje vrijednosti popraćene s relativno niskim standardnim devijacijama:  $3,13 \pm 0,29 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM3) i  $4,36 \pm 0,27 \mu\text{g kg}^{-1}$  (OM4). Relativno ujednačeni su i profili masenih udjela BPA u prvih 6 cm sedimenta na postajama OM1 i OM5 sa srednjim vrijednostima od  $4,45 \pm 1,41 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji OM1 i  $4,16 \pm 1,12 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji OM5 (Slika 35).

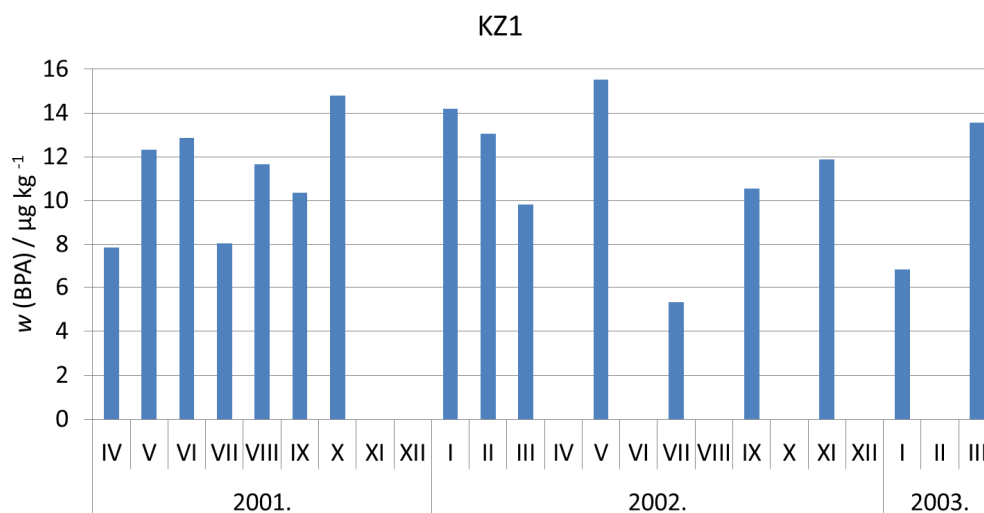
U jezgrama sedimenta uzetim ispred luka (ZD, TŦ, PL, DU) uo lživi su slični maseni udjeli BPA, ali i slične karakteristike vertikalnih profila udjela BPA po dubini sedimenta (Slika 36). U sedimentu postaje ZD srednja vrijednost masenih udjela BPA bila je  $4,28 \pm 1,20 \mu\text{g kg}^{-1}$ , u sedimentu postaje TŦ  $3,13 \pm 0,52 \mu\text{g kg}^{-1}$ , u sedimentu postaje PL  $4,25 \pm 1,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ , te u sedimentu postaje DU  $4,11 \pm 0,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Vertikalni profili udjela BPA u sedimentu su na svim postajama, osim na postaji ZD, okarakterizirani s povišenim udjelima BPA u površinskom sloju i u sloju od 8 cm do 10 cm dubine.



**Slika 36.** Vertikalni profil masenih udjela BPA u jezgri sedimenata na postajama u lukama velikih gradova (ZD, TFF, PL)

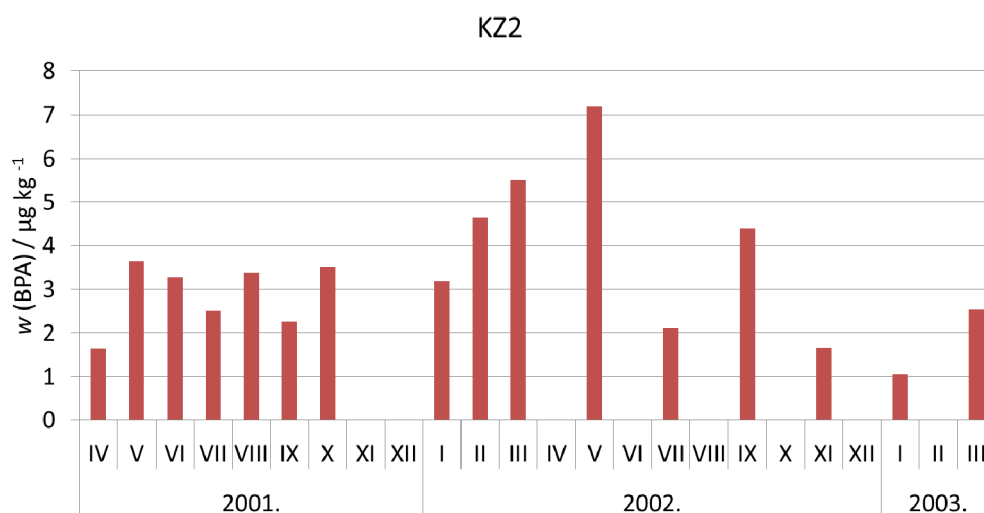
#### 4.2.3. Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sedimentu

Mjese ne raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu postaja u Ka-telanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine prikazane su na slikama 37 do 40. Na postaji KZ1 su udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od  $5,32 \mu\text{g kg}^{-1}$  u srpnju 2002. do  $15,52 \mu\text{g kg}^{-1}$  u svibnju 2002. sa srednjom vrijednosti od  $11,87 \pm 2,79 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Iz mjese ne raspodjele vidljivo je da su najvi-e vrijednosti odre ene u listopadu 2001. te u sije nju i svibnju 2002., a najni-e u srpnju 2002. Na Iz Slike 37 vidljiv je trend porasta udjela BPA u sedimentu tijekom proljetnih mjeseci (travanj, svibanj, lipanj) 2001. godine kao i trend sni-enja udjela BPA u zimi 2002. (sije anj, velja a, o-fljak). Zbog neujedna enosti masenih udjela BPA u uzorcima sedimenata skupljenim u odre enom godi-njem dobu, relativno je te-ko uo iti sezonski uzorak promjena udjela BPA u sedimentu tijekom itavog razdoblja istraflivanja.



**Slika 37.** Vremenska raspodjela masenih udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ1 (u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)

Na postaji KZ2 su tijekom 2001., 2002. i 2003. godine maseni udjeli BPA u površinskom sloju sedimenta bili znatno niži od onih određanih na postaji KZ1: Raspon udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  u siječnju 2003. do  $7,19 \mu\text{g kg}^{-1}$  u svibnju 2002. godine. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu te postaje je kroz razdoblje istraživanja bila  $3,28 \pm 1,48 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 38).

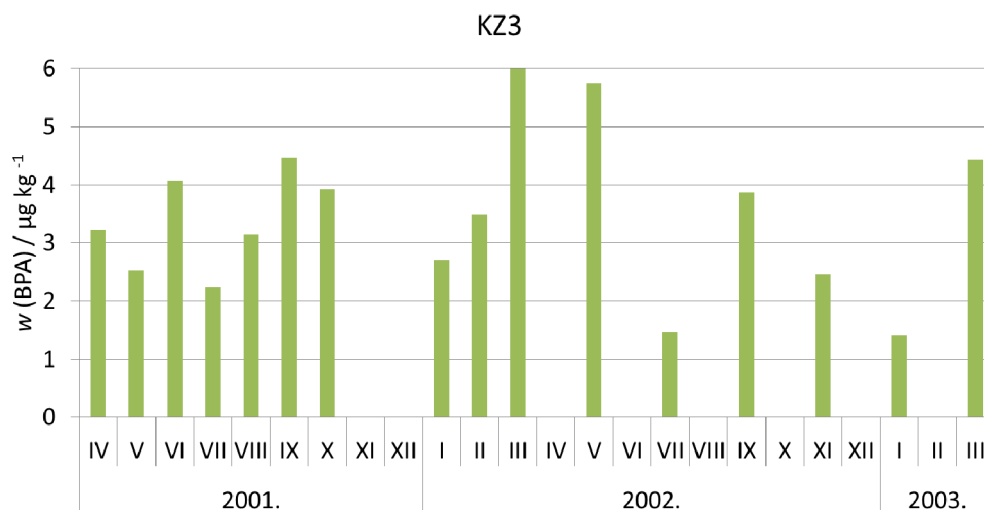


**Slika 38.** Vremenska raspodjela udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ2 (u studenom i prosincu 2001. sediment nije bilo uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)



Iz mjese ne raspodjele masenih udjela BPA u sedimentu uzorkovanom na postaji KZ2 u razdoblju 2001./2002., uo ljiivo je da su najvi-e vrijednosti odre ene u oflujku i svibnju 2002., dok je najniifi udjel odre en u sije nju 2003. godine. Mjese na varijabilnost u udjelima BPA u sedimentu tijekom sezona istraflivanja bila je velika, te sezonski trendovi nisu uo eni. Jedini uo ljiivi porast udjela BPA u sedimentu unutar sezone zabiljeflen je u zimskim mjesecima 2002. godine, -to je suprotno opaflanju na postaji KZ1. Uo ljiivo je, me utim, sli no kao na postaji KZ1, povi-enje udjela BPA u sedimentu postaje KZ2 u prolje e (svibanj) 2002. godine.

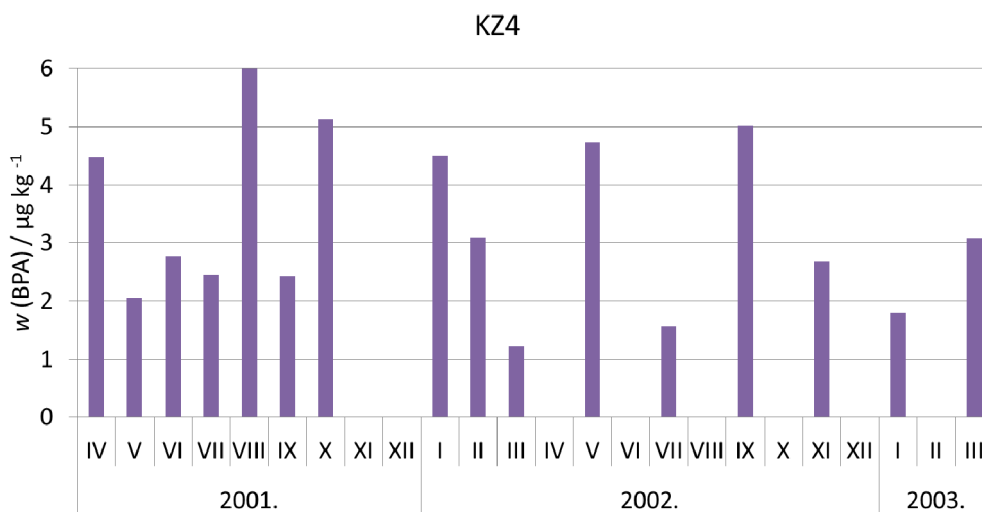
Na postaji KZ3 je raspon masenih udjela BPA u svim uzorcima povr-inskog sedimenta uzorkovanog u periodu od dvije godine bio vrlo -irok: od  $1,41 \mu\text{g kg}^{-1}$  u sije nju 2003. do  $46,31 \mu\text{g kg}^{-1}$  u oflujku 2002. Srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu bila je za cijelo razdoblje  $5,96 \mu\text{g kg}^{-1} \pm 10,48 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 39). Iz mjese ne raspodjele udjela BPA u sedimentu ove postaje vidljive su osim maksimuma u odre enog u oflujku 2002. i visoke vrijednosti udjela BPA u svibnju 2002. godine, kao i niske vrijednosti u srpnju 2001. i 2002. Sli no je opafleno na postajama KZ1 i KZ2. I na ovoj se postaji tijekom 2002. uo ava trend porasta udjela BPA u sedimentu u zimskoj sezoni (od sije nja do oflujka).



**Slika 39.** Vremenska raspodjela udjela BPA u povr-inskom sloju sedimenta na postaji KZ3 (*u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec*)

Raspon masenih udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 bio je od  $1,22 \mu\text{g kg}^{-1}$  u oflujku 2002. do  $13,02 \mu\text{g kg}^{-1}$  u kolovozu 2001., sa srednjom vrijednosti  $3,75 \pm 2,61 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 40). Za

razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najviši je udio BPA u sedimentu određen u kolovozu 2001. godine, dok je tijekom 2002. godine najviši udio BPA određen u rujnu.

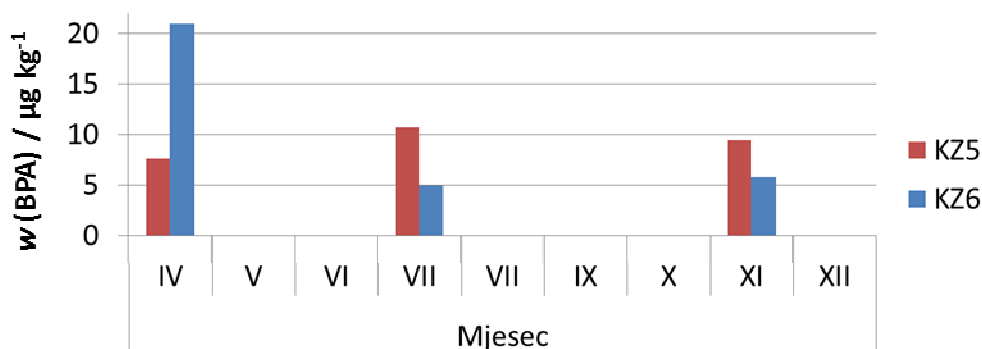


**Slika 40.** Vremenska raspodjela udjela BPA u površinskom sloju sedimenta na postaji KZ4 (u studenom i prosincu 2001. sediment nije uzorkovan, a od ožujka 2002. uzorci su skupljani svaki drugi mjesec)

Poput postaje KZ1 i na postaji KZ4 je tijekom zime 2002. uočen trend sniženje masenih udjela BPA u sedimentu. Kako je u ostalim godišnjim dobima mjese na raspodjela udjela BPA u sedimentu bila neujednačena, generalni sezonski karakter udjela BPA u sedimentu postaje KZ4 nije moguće utvrditi.

Da bi se metodom linearne regresije analizirali sezonski trendovi u udjelima BPA u sedimentu, uzorci skupljeni u razdoblju s najvećim brojem uzorkovanja (2001./2002. godina) podijeljeni su u dvije skupine: na uzorke skupljene hladnom razdoblju od listopada 2001. do ožujka 2002. i uzorke skupljene u toplom razdoblju od travnja do rujna 2001. Rezultati te analize nisu uputili na postojanje ujednačenog sezonskog trenda za sve četiri postaje.

Iz masenih udjela BPA određenih u sedimentima postaja KZ5 i KZ6 tijekom proljeća, ljeta i jeseni 1999. godine također nije uočljiv sezonski uzorak promjena udjela BPA (Slika 41). Na postaji KZ6 najviši je udio BPA zabilježen u travnju ( $20,96 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), a na postaji KZ5 u srpnju ( $10,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Izrazito visoki udjel BPA u sedimentu postaje KZ6 određen u proljeće (udio BPA bio je u travnju četiri puta viši od udjela u srpanj), u skladu je s niskim vrijednostima udjela BPA određenih u srpnju u sedimentima na području postaja u Kaštelanskom zaljevu (Slike 37 do 40).



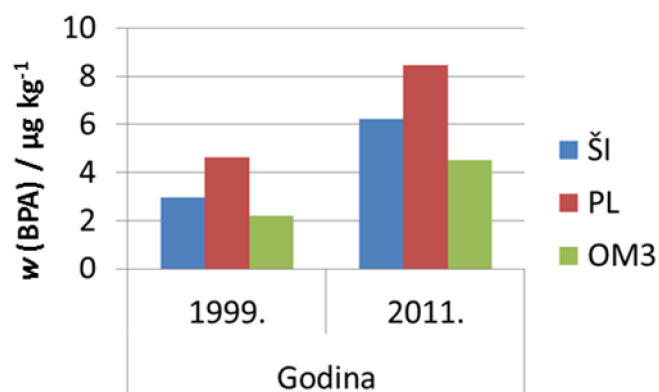
**Slika 41.** Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu KZ5 i KZ6 1999. godine

Usporedba masenih udjela BPA u sedimentu na postajama u Kaštelanskom zaljevu uzorkovanom u 2000. godini i udjela određeni u uzorcima skupljenim u 2014. godini upućuje na značajan porast (za 64 %) udjela BPA u sedimentu postaje KZ1 2014. godine (Slika 42). Na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu se od 2000. do 2014. značajno promijenili.



**Slika 42.** Maseni udjeli BPA u površinskom sedimentu na postajama KZ1–KZ4 određeni 2000. i 2014. godine

Usporedba masenih udjela BPA u sedimentu postaja u lukama Trogir i Ploče te postaji otvorenog mora (OM3) određeni u uzorcima skupljenim 1999. i 2011. godine prikazana je na Slici 43. U odnosu na uzorke skupljene 1999. godine, maseni udjeli BPA su u sedimentima skupljenim 2011. godine bili na postajama Trogir i PLovići za 49 %, a na postaji OM3 za 53 %.



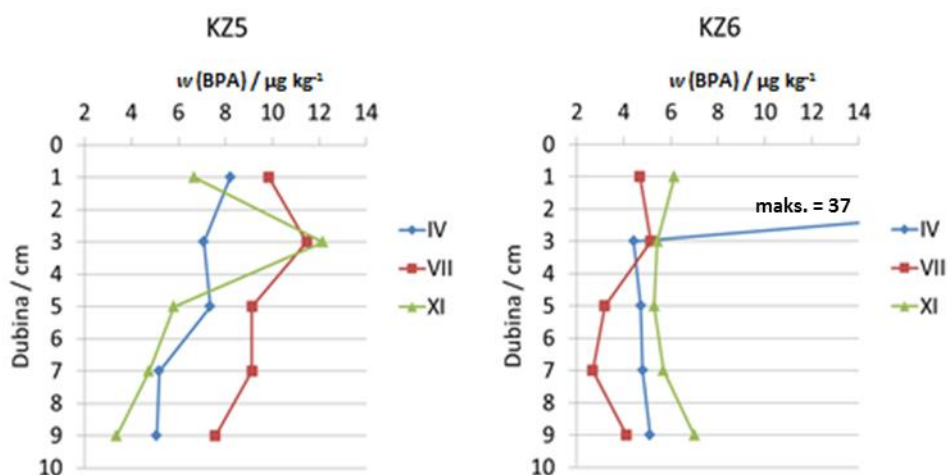
**Slika 43.** Maseni udjeli BPA u površinskom sedimentu na postajama ŠI, OM3 i PL određeni 1999. i 2011. godine

Zbog visoke varijabilnosti udjela BPA u uzorcima sedimenta skupljanim jednom mjesecno tijekom trogodišnjeg razdoblja na postajama u Kaštelanskom zaljevu, relativno je teško procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

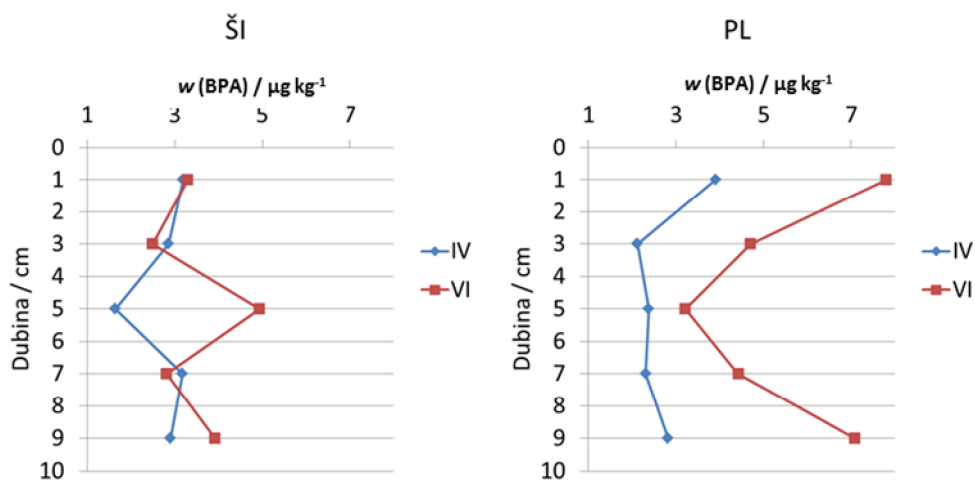
#### 4.2.4. Vremenske promjene u vertikalnoj raspodjeli BPA u sedimentu

U jezgrama sedimenta u Kaštelanskom zaljevu uzetim na postajama KZ5 i KZ6 u travnju, srpnju i rujnu 1999. godine uočljiva je relativno ujednaena vertikalna raspodjela masenih udjela BPA, osobito u slojevima dubljim od 4 centimetra. Najveće su razlike u udjelima BPA zabilježene u površinskom sloju sedimenta (do 4 cm), s maksimumom od  $37,51 \mu\text{g kg}^{-1}$  zabilježenim u travnju na postaji KZ 6 u sloju do 2 cm dubine i porastom udjela BPA u sloju sedimenta od 2 cm do 4 cm dubine na postaji KZ5 u studenom (Slika 44).

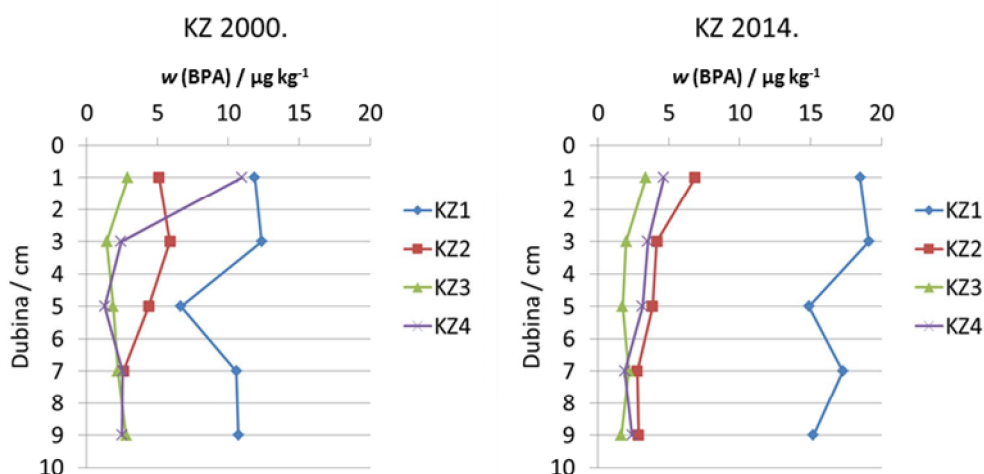
Na postajama u luci Trogir i Ploče vertikalna raspodjela BPA u sedimentu bila je ujednaena, osim u sloju od 4 cm do 6 cm dubine. Na postaji u luci Ploče je vertikalni profil udjela BPA u sedimentu okarakteriziran najvišim udjelima u površinskom sloju te blago povišenim udjelima u najdubljim slojevima (Slika 45).



**Slika 44.** Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama KZ5 i KZ6



**Slika 45.** Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama <sup>TM</sup> i PL

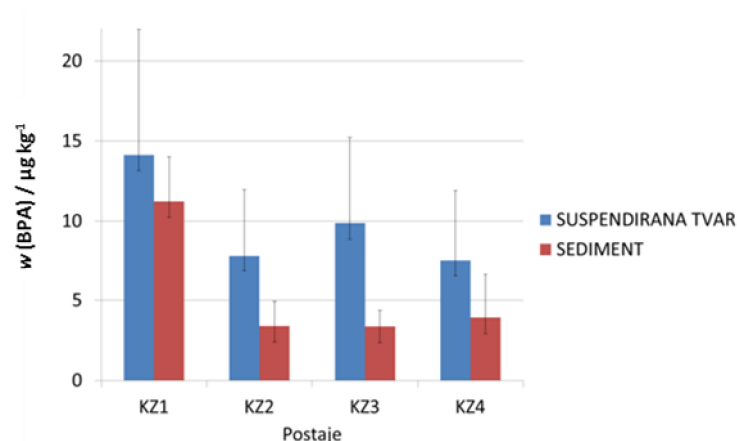


**Slika 46.** Vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u jezgri sedimenta (dubina 10 cm) na postajama KZ1-KZ4 2000. i 2014. godine

Iz Slike 46 vidljivo je da je vertikalna raspodjela masenih udjela BPA u sedimentu skupljenom na postaji KZ1 2000. i 2014. godine gotovo identična, ali su maseni udjeli BPA u uzorcima iz 2014. znatno viši. Vertikalni profili udjela BPA na ostalim postajama ujednaženi su, uz izuzetak površinskog sloja (do 2 cm) na postaji KZ4 u kojemu je 2000. godine određen znatno viši udio BPA nego u dubljim slojevima.

### 4.3. BPA u suspendiranoj tvari

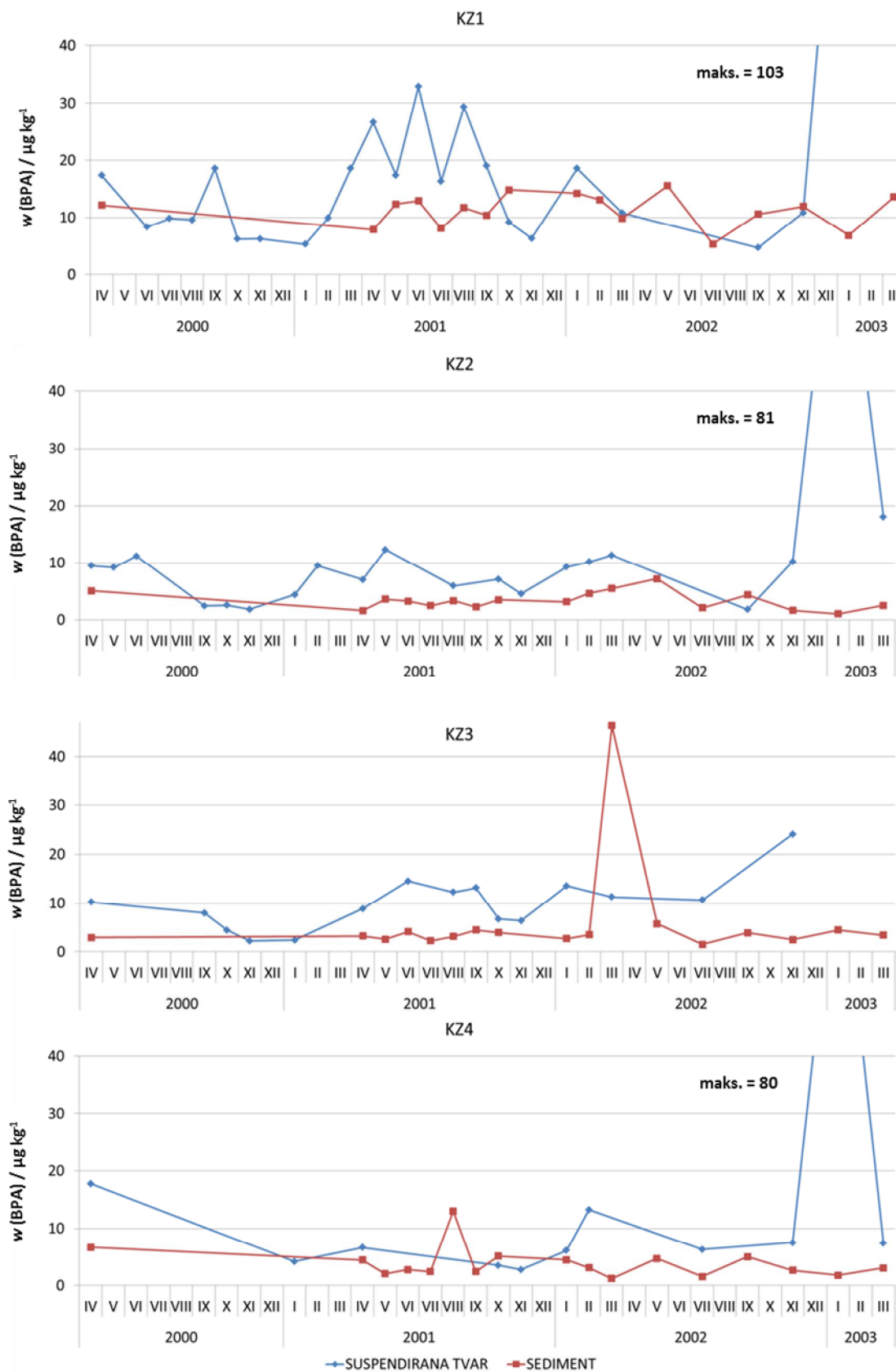
Radi lakše interpretacije, rezultati određivanja masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaštelanskom zaljevu prikazani su na Slici 47 uz masene udjele BPA izmjerene u sedimentu na istim postajama. Raspon udjela BPA u suspendiranoj tvari je bio od  $1,84 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u rujnu 2002. do  $103,06 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ1 u siječnju 2003. Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari za cijelo je područje bila  $13,75 \pm 17,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ . U sedimentu su rasponi i srednje vrijednosti masenih udjela BPA bili znatno niži: od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 u siječnju 2003. do  $46,31 \mu\text{g kg}^{-1}$  u ožujku 2002. na postaji KZ3 srednja vrijednost  $6,11 \pm 6,30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).



**Slika 47.** Srednje vrijednosti i standardne devijacije masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari i sedimentu na postajama KZ1 do KZ4 u uzorcima prikupljenim u periodu od travnja 2000. do ožujka 2003. godine

Srednja vrijednost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postaji KZ1 je u odnosu na postaje KZ2, KZ3 i KZ4 bila viša od 22 % do 45 % (Slika 47). Visoke standardne devijacije rezultat su izrazito visokih udjela BPA u suspendiranoj tvari u siječnju 2003. godine ( $103,06 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ1,  $81,39 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 i  $80,35 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ4). Slično suspendiranoj tvari, najviša srednja vrijednost udjela BPA u sedimentu izražavana je za sediment postaje KZ1 i bila je 49 % do 71 % viša nego na ostalim postajama.

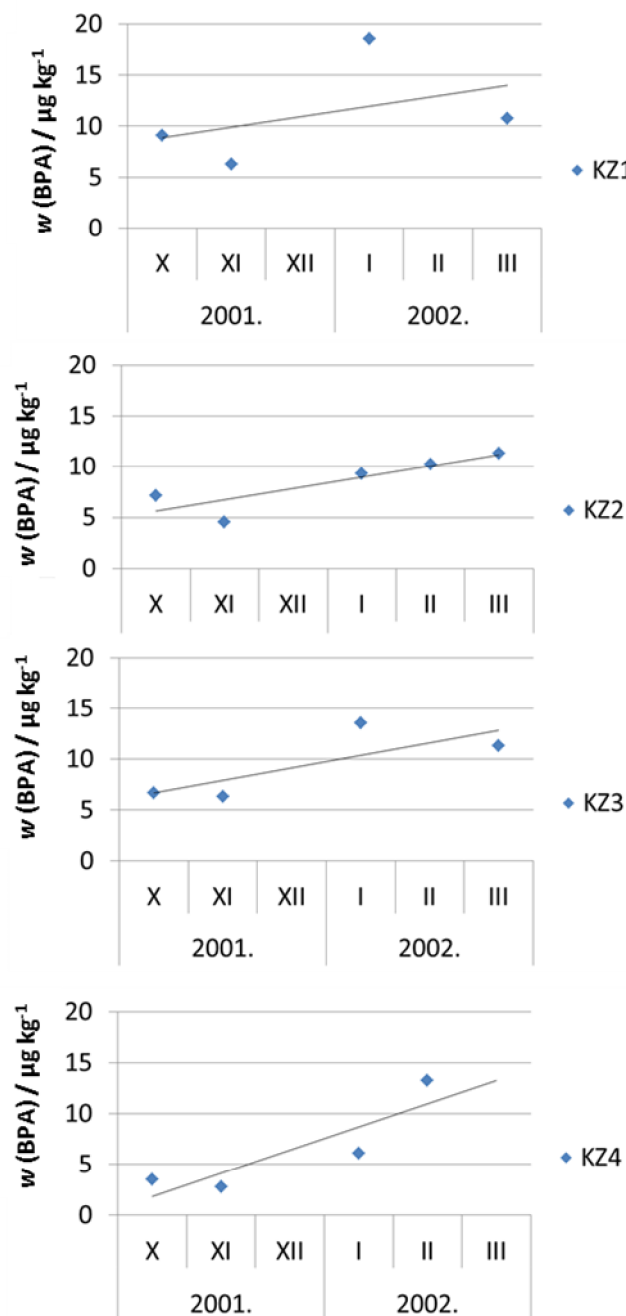
Iz prikaza vremenske raspodjele masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Kaštelanskom zaljevu u razdoblju od 2000. do 2003. godine uočljiva je visoka varijabilnost udjela u uzorcima skupljenim tijekom pojedinih godišnjih doba (Slika 48).



**Slika 48.** Maseni udjeli BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari na postajama KZ1-KZ4 u periodu travnja 2000. do oflujka 2003



Tijekom 2001. i 2002. godine, u razdoblju najviše uestalosti uzorkovanja, na većini je postaja (osim na postaji KZ4), uoči ljetiv porast masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari od otljuka do rujna 2001. godine.



**Slika 49.** Ovisnost masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama KZ1-KZ4 za o vremenu uzorkovanja u hladnom razdoblju (od listopada 2001. do otljuka 2002. godine)

Kako eventualni trendovi porasta ili sniženja udjela BPA u suspendiranoj tvari iz grafova vremenske raspodjele (Slika 48) nisu jasno uoči ljetiv, primijenjena je za analizu trendova

linearna regresija masenih udjela BPA i vremena skupljanja uzoraka. Rezultati određivanja masenih udjela u uzorcima suspendirane tvari skupljenim 2001./2002. godine podijeljeni su na dva dijela: rezultate određene u hladnom razdoblju od listopada 2001. do oflujka 2002. i rezultate određene u toplom razdoblju od travnja do listopada 2001. Iz grafova prikazanih na Slici 49 na svim se postajama uočava trend porasta udjela BPA u suspendiranoj tvari u hladnom razdoblju. U toplijem razdoblju godine, međutim, ujednaeni trend promjena nije bio vidljiv – to je dijelom posljedica nedostatnog broja analiziranih uzoraka, a dijelom izrazite varijabilnosti rezultata.

## § 5. RASPRAVA

### 5.1. Okolišni parametri

#### 5.1.1. *Sastav sedimenta prema veličini čestica*

Analizom granulometrijskog sastava istraživanih sedimenata određeni su udjeli estica veličine –ljunka ( $>2$  mm), pijeska (0,063 mm do 2 mm) i mulja ( $<0,063$  mm). Na istraživanim područjima u Bračkom kanalu, estuariju Krke, Kaštelanskom zaljevu i na otvorenom moru na 69 % postaja prevladavao je udio sitnozrnate frakcije mulja (koji uključuje i estice silta veličine od 0,063 mm do 0,004 mm i gline veličine  $<0,004$  mm). U skladu s udjelima pojedinih granulometrijskih frakcija tip sedimenta na ovim postajama klasificiran je prema Folku<sup>84</sup> kao mulj, pjeskoviti mulj i neznatno –ljunkovito pjeskoviti mulj (Tablica 14, Slike 17 do 21).

Visoki udjeli sitnih estica mulja (82 % do 98%), ustanovljeni na postajama smještanim u estuariju rijeke Krke KR1-KR4, T<sub>1</sub>, postaji PL u delti Neretve, te postajama KZ1, KZ5 i KZ6 na ušću u rijeke Jadro, posljedica su rijenog donosa sitnozrnatih estica.<sup>88</sup> U sedimentu područja otvorenog mora (postaje OM1, OM2, OM4 i OM5) visoki su udjeli mulja rezultat donosa i disperzije estica gline i silta u području Jabučke kotline<sup>89</sup> i fluvijalnih donosa južno-jadranskih rijeka na palagruškom pragu.<sup>89,90</sup>

Najviši udio krupnih estica pijeska i –ljunka, određen u sedimentu vrlo plitkih (dubina 0–10 m) postaja smještenih uz obalu u Kaštelanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) može se objasniti donosom pijeska terigenog ili biogenog podrijetla iz plitkih područja.<sup>88</sup> Visoki udjeli pijeska u sedimentu postaje OM3 u blizini otoka Visa i tip sedimenta okarakteriziran kao neznatno –ljunkovito muljeviti pijesak pripisuju se blizini otoka i unosu estica pijeska iz plitkih predjela, a ne rijenim donosima i terigenoj sedimentaciji.<sup>91</sup>

#### 5.1.2. *Organski ugljik u sedimentu*

Akumulacija organske tvari u sedimentu ovisi o primarnoj proizvodnji u vodenom stupcu, donosu s kopna i efikasnosti sedimentacije.<sup>92</sup> Čimbenici koji kontroliraju razgradnju njenih

komponentata u sedimentu su kompleksni i razlikuju se ovisno o količini i sastavu sedimentirane tvari.<sup>93</sup> Osnovne komponente organske tvari koje se istrafluju u sedimentu sadrflaj organskog ugljika, fosfora i dušika. Njihovi omjeri upućuju na njihovu razgradnju.<sup>94</sup>

Vrijednosti udjela organskog ugljika u sedimentima istraflivanih područja bile su u rasponu od 0,79 % do 4,46 %. U kanalskim područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal, Slika 22) rasponi udjela organskog ugljika bili su od 0,79 % do 2,70 % sa značajno nižim vrijednostima u sjevernijim područjima nego u Bračkom kanalu gdje je zabilježen najviši udjel. Za područje Bračkog kanala ustanovljen je i porast udjela organskog ugljika u sedimentu s približavanjem gradskom središtu, osobito na postaji BK5 koja je ujedno postaja najbliža gradu Splitu. Faganeli i sur.<sup>90</sup> i Najdek i sur.<sup>95</sup> su za područje otvorenog mora srednjeg Jadrana neopterećena antropogenim utjecajem odredili udjele Corg udjele u rasponu od 0,3 % do 1,8 %. Viši udjeli Corg određeni u ovom radu mogu se smatrati posljedicom pojačanog antropogenog pritiska<sup>96</sup> i bliski su rasponu udjela Corg (0,5 % do 10,1 %) određenih u sedimentima srednjeg i sjevernog Jadrana s područja s povećanim unosom organske tvari u vodeni stupac.<sup>97</sup>

Maseni udjeli Corg u sedimentu estuarija rijeke Krke (Slika 23) bili su u rasponu od 2,81 % do 4,46 %, a u sedimentu s područja Bakarskog zaljeva od 0,88 % do 1,95 % (Slika 24). Najviše vrijednosti određene su na postaji KR3 koja je smještena neposredno ispred grada Trogir, i na postaji BZ3 smještenoj ispred rafinerije i bivše koksare u Bakru. I ove su vrijednosti u skladu s vrijednostima određenim za područje pod antropogenim utjecajem.<sup>96</sup>

### 5.1.3. Organska tvar u sedimentu

Udjeli organske tvari određeni gravimetrijski u sedimentima postaja KZ1-KZ4 (Slika 25) u Kaštelskom zaljevu bili su u rasponu od 1,4 % na postaji KZ2 do 14,4 % na postaji KZ1. Prosječni maseni udio OT u sedimentu postaje KZ1 ( $12,0 \pm 1,9$  %), smještene na ušću rijeke Jadro ispred nekadašnjeg industrijskog kompleksa, značajno je viši u odnosu na vrijednosti prosječnih udjela OT u sedimentima Jadrana ( $3,84 \pm 2,40$  %).<sup>89</sup> Visoke vrijednosti udjela OT u sedimentu postaje KZ1 mogu se povezati s visokim udjelom sitnozrnate frakcije u sedimentu, ali i s antropogenim utjecajem zbog blizine naselja. Prema dosadašnjim istraflivanjima

sedimenta razlike u sadržaju organske tvari unutar i izme u pojedinih područja mogu se objasniti razlikama u granulometrijskim sastavu sedimenta te smještaju i dubini postaje. Maseni udio OT pozitivno korelira s udjelom silta, a negativno sa sadržajem pijeska u sedimentu.<sup>91</sup>

Visoki udjeli OT su prema dosadašnjim istraživanjima ustanovljeni i na postaji smještenoj u visoko eutrofnom području estuarija rijeke Krke ( $7,91 \pm 0,96$  %),<sup>98</sup> –to je u skladu s visokim udjelom Corg u određenim u sedimentu s istog područja u ovom istraživanju (poglavlje 5.1.2.)

Iz mjese ne raspodjele udjela organske tvari u sedimentu postaja istraživanih unutar Kačelanskog zaljeva (Slika 26), najuo lživije su promjene na postaji KZ1 gdje su najniži udjeli OT određeni tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj i kolovoz). Na ostalim postajama u Kačelanskom zaljevu (KZ2, KZ3 i KZ4) nisu uočene sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu.

Najniži udjeli organske tvari u sedimentu postaje KZ1 (8,94 % do 9,98 %) izmjereni su tijekom ljetnih mjeseci, a najviši u proljetnim mjesecima (najviša vrijednost 14,37 %).

Imbenici koji na to utječu su veće ispiranje i veći donos organskog materijala s obale i dotok rijeka zbog viših oborina. Posljedica unosa nutrijenata u jesenskom i zimskom razdoblju je i povećana biomasa fitoplanktona uobičajena za područje Kačelanskog zaljeva.<sup>99,100</sup>

Na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli organske tvari u sedimentu bili su značajno niži (1,40 % do 3,23 %) i unutar raspona određenog za područje Jadrana<sup>101</sup>, ali i u skladu s manjim udjelom sitno zrnate frakcije na ovim postajama (Slika 19).

Sezonske promjene u udjelu organske tvari u sedimentu ovih postaja nisu vidljive (Slika 26). Najviši udjeli OT određeni su u proljetnom razdoblju (travanj, svibanj i lipanj) osim na postaji KZ2 gdje je u svibnju zabilježen niži udio organske tvari. U zimskom periodu zabilježene su veće oscilacije u udjelu OT u sedimentu –to se može povezati s količinama oborina i dotokom materijala s kopna.<sup>99</sup>

#### 5.1.4. Fosfor u sedimentu

Fosfor je za Jadran limitirajući imbenik primarne proizvodnje, pa je bitno proučavanje njegovih oblika u vodenom stupcu i sedimentu. Fosfor iz vodenog stupca u dospijeva u

sediment u obliku organskih (fotosintezom nastalih oblika) i anorganskih (mineralnih) komponenata. Tijekom dijageneze u sedimentu sadržaj ukupnog P varira kao i njegova raspodjela u različite frakcije. Određeni oblici P u sedimentu povezuju se s fizikalno-kemijskim karakteristikama sedimenta i/ili antropogenim utjecajima na vodeni stupac.<sup>91,102</sup> P u sedimentu dobar je pokazatelj trofičkog statusa nekog morskog okoliša.<sup>91,103,104</sup> Omjeri udjela fosfora, dušika i ugljika u sedimentu upućuju na autohtono ili alohtono porijeklo organske tvari i na njene razgradnje.<sup>94</sup>

Molalitet ukupnog fosfora određen u sedimentima kanalskih područja (Limski, Zadarski i Brački kanal) bili su u rasponu od  $11,46 \text{ mol g}^{-1}$  na postaji LK3 do  $22,79 \text{ mol g}^{-1}$  na postaji LK1) s najvišom vrijednosti na postaji na ušću rijeke Pazinice (Slika 27). Vrijednosti izmjerene u Zadarskom kanalu najniže su vrijednosti izmjerene u sedimentima kanalskih područja ( $11,96 \text{ mol g}^{-1}$  do  $17,69 \text{ mol g}^{-1}$ ). U području Bračkog kanala je molalitet ukupnog fosfora bio u rasponu od  $14,75 \text{ mol g}^{-1}$  do  $21,02 \text{ mol g}^{-1}$  a maksimalne su vrijednosti zabilježene u uzorcima sedimenta prikupljenima na najdubljim postajama BK1 i BK2. Vrijednosti molaliteta ukupnog fosfora u sedimentima u kanalima u rasponu su vrijednosti određenih u sedimentima obalnog i kanalskog područja Jadrana ( $14,6 \pm 10,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ , od  $7,94 \mu\text{mol g}^{-1}$  do  $59,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).<sup>88,91</sup> Više vrijednosti na dubljim postajama u Bračkom kanalu u skladu su s objavljenim rezultatima prema kojima je ustanovljena pozitivna korelacija između molaliteta ukupnog fosfora i udjela sitnozrnatog sedimenta uobičajenog na većim dubinama.<sup>88</sup> Povišeni molaliteti TP na postaji LK1 posljedica su slatkovodnog unosa fosfora rijekom i u skladu su s rasponima TP određenim u sedimentima s područja estuarija i zaljeva.

U estuariju rijeke Krke (Slika 28) molaliteti TP bili su u rasponu od  $32,28 \text{ mol g}^{-1}$  do  $53,01 \text{ mol g}^{-1}$ . Molalitet ukupnog fosfora unutar je značajnog raspona od  $7,94 \mu\text{mol g}^{-1}$  do  $59,5 \mu\text{mol g}^{-1}$  utvrđenog za eutrofizirane zaljeve i područja uzgajališta ribe.<sup>88,91,105</sup> Molalitet TP određen u sedimentima estuarija Krke pripada skupini najviših vrijednosti određenih u sedimentima eutrofiziranih zaljeva Jadrana. Povišeni molaliteti TP mogu se objasniti smještajem postaja u prirodno eutrofiziranom području zbog povišenog donosa nutrijenata rijekom Krkom, ali i povišenim antropogenim unosom zbog blizine grada Trogirskog zaljeva – to utječe na povećani unos autohtone i/ili alohtone organske tvari iz vodenog stupca u sediment. U ovom se istraživanju visoki molaliteti TP u skladu s povišenim udjelima organskog ugljika u sedimentima postaja u estuariju Krke.

U estuariju Krke na svim su postajama molaliteti anorganskog fosfora u sedimentu bili viši od molaliteta organskog fosfora –to se može objasniti transformacijom organskog fosfora u neke oblike anorganskih frakcija.<sup>91</sup>

Na zaljevskim postajama (Bakarski zaljev, Slika 29) molalitet TP u sedimentu bio je u rasponu od  $15,69 \text{ mol g}^{-1}$  do  $27,91 \text{ mol g}^{-1}$  –to je unutar spomenutog širokog raspona utvrđeno za područja estuarija i zaljeva pod antropogenim utjecajem.<sup>88,91,105</sup> Povišene vrijednosti molaliteta TP najvjerojatnije su posljedica prirodnog (vrulje, podzemne vode) i antropogenog unosa fosfora u sediment s obzirom na blizinu industrijske zone.

#### 5.1.5. Organska tvar u suspendiranoj tvari

Raspon masenih udjela organske tvari (OT) u uzorcima suspendirane tvari iz Kaštelanskog zaljeva (Slika 31) bio je od 8,83 % na postaji KZ4 do 19,89 % na postaji KZ3. Slično udjelu organske tvari u sedimentu, najviša je srednja vrijednost udjela OT u suspendiranoj tvari izrađena za postaju KZ1 ( $12,52 \pm 1,30 \%$ ). Prosječni maseni udio OT u suspendiranoj tvari tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja bio je  $11,19 \pm 0,87 \%$  –to je u skladu s literaturnim podacima o udjelima OT u suspendiranoj tvari određenim na istom području.<sup>106</sup>

Iz vremenske raspodjele masenih udjela OT u suspendiranoj tvari na pojedinim postajama, uočljivo je da su maksimalne vrijednosti na gotovo svim postajama (KZ1, KZ2 i KZ3) izmjerene tijekom kolovoza 2000. godine. Na većini su postaja vidljivi nešto viši udjeli OT u suspendiranoj tvari u toplijem dijelu godine (od svibnja do rujna), vjerojatno zbog većeg antropogenog pritiska u Kaštelanskom zaljevu u tom razdoblju.<sup>99,107</sup>

## 5.2. BPA u sedimentu

### 5.2.1. Horizontalna raspodjela BPA u sedimentu Jadranskog mora

Kako za područje hrvatske strane Jadranskog mora nema objavljenih podataka o udjelima BPA u morskom okolišu i s obzirom na isključivo antropogeno porijeklo ovog zagađivača, pretpostavka je da bi tzv. šprirodno stanje sedimenta ili organizama značilo da u njima nema

BPA. Istraflivanja provedena na 35 razli itih lokacija u Jadranu, pokazala su, me utim, da je BPA sadrflan u svim istraflivanim uzorcima sedimenta, bilo u povr-inskom sloju, bilo u jezgrama od 1 do 10 cm debljine. Raspon masenih udjela BPA u svim istraflivanim uzorcima sedimenta bio je od  $1,05 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KZ2 do  $69,99 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji KR1, sa srednjom vrijednosti od  $6,23 \pm 6,73 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Slika 32).

Maseni udjeli odre eni u ovom istraflivanju unutar su raspona masenih udjela BPA ( $0-118 \text{ g kg}^{-1}$ ) odre enih u sedimentima Jadranskog mora (Venecijanska laguna)<sup>80</sup> i Mediterana (zaljev Thermaikos, Gr ka)<sup>30</sup> (Tablica 2).

U odnosu na široki raspon udjela BPA u morskim sedimentima razli itih svjetskih podru ja (od ispod granice detekcije do  $1630 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Tablica 2),<sup>40,60,73,80</sup> maseni udjeli BPA odre eni u ovom istraflivanju sedimenata Jadrana najblifle su rasponima odre enim u sedimentima velikih zaljeva (Tokijski zaljev, Japan te Zaljev Masan, Koreja) koji su pod jakim industrijskim i antropogenim pritiskom.<sup>61,65</sup>

Prosje na vrijednost udjela BPA u povr-inskim sedimentima (do 4 cm dubine) analiziranim u ovom radu bila je  $8,21 \pm 8,48 \mu\text{g kg}^{-1}$ , s najnižom srednjom vrijednosti udjela BPA u sedimentu na postaji otvorenog mora OM3 ( $2,99 \pm 1,38 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), a najvi-om na postaji KR1 u estuariju Krke ( $52,92 \pm 24,14 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

U kanalskim su podru jima (Limski, Zadarski i Bra ki kanal) udjeli BPA u sedimentu bili u rasponu od  $3,60 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji ZK1 do  $12,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  na postaji BK5. Srednja vrijednost bila je  $6,30 \pm 2,30 \mu\text{g kg}^{-1}$  –to pripada skupini nižih masenih udjela BPA odre enih u sedimentu Jadrana. Udjeli BPA zna ajno su nižli u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala ( $2,37 \text{ g kg}^{-1}$  do  $7,29 \text{ g kg}^{-1}$ ) nego u sedimentima Bra kog kanala ( $2,26 \text{ g kg}^{-1}$  do  $13,13 \text{ g kg}^{-1}$ ), koji je pod ve im antropogenim utjecajem. Srednje vrijednosti udjela BPA u sedimentima Limskog i Zadarskog kanala u skladu s rezultatima koje su objavili Koyama i sur.<sup>62</sup> te Shi i sur.<sup>70</sup> za sedimente iz zaljeva Osaka odnosno iz Isto nog kineskog mora. Udjeli BPA u sedimentima Bra kog kanala, koji se nalazi u blizini podru ja ve e gusto e naseljenosti, vi-i su i u rasponu su vrijednosti odre enih u sedimentima Južnog kineskog mora,<sup>68</sup> te sedimentima povr-inskih voda u Njema koj<sup>72</sup> i povr-inskih voda na otoku Okinawa (Japan).<sup>63</sup> Ovi nalazi upu uju na injenicu da su istraflivani kanali pod razli itim antropogenim pritiskom i da postaje smje-tene u blizini podru ja ve e gusto e naseljenosti imaju ve i udio BPA u sedimentu.



Najviši maseni udjeli BPA u ovom su istraživanju određeni u sedimentu estuarija rijeke Krke ( $1,86 \text{ g kg}^{-1}$  do  $69,99 \text{ g kg}^{-1}$ ) s prosjekom za cijelo područje od  $17,04 \pm 20,74 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . Prosječni udjeli BPA u sedimentu pojedinih postaja na ovom području ( $3,25 \text{ g kg}^{-1}$  do  $52,92 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) predstavljaju najviše vrijednosti masenih udjela BPA određenih u ovom istraživanju Jadrana.

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu estuarija Krke su širi su nego rasponi udjela BPA u sedimentima estuarija velikih kineskih rijeka Pearl i Yangtze (od ispod granice detekcije do  $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ ).<sup>68,70</sup> Najviši udio BPA u sedimentu određen je na postaji KR1 u blizini turističke marine – to upućuje na utjecaj epoksidnih smola koje se koriste za zaštitu brodova i potencijalni su izvor BPA. Taj je udio BPA viši od udjela koji su Khim i sur.<sup>66</sup> odredili u sedimentu postaje u blizini remontnog brodogradilišta ( $6,76 \text{ g kg}^{-1}$  do  $13,1 \text{ g kg}^{-1}$ ). Udjeli BPA na ostalim postajama u estuariju Krke bili su znatno niži ( $1,86 \text{ g kg}^{-1}$  do  $7,98 \text{ g kg}^{-1}$ ) – to je u skladu s rezultatima Shia i sur.<sup>70</sup> koji su odredili udjele BPA u sedimentima estuarija rijeke Yangtze.

U Bakarskom i Kaštelanskom zaljevu udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $46,31 \text{ g kg}^{-1}$ . Prosječni udio BPA zaljevskim sedimentima bio je  $8,93 \pm 3,57 \text{ g kg}^{-1}$  – to je niže nego u sedimentu na postajama estuarija, a više nego u sedimentu na postajama kanalskih područja. U Bakarskom je zaljevu raspon udjela BPA u sedimentu bio od  $8,90 \text{ g kg}^{-1}$  do  $13,97 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  s prosječnom vrijednosti ( $11,82 \pm 2,13 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) višom od prosječne vrijednosti određene u sedimentima Kaštelanskog zaljeva ( $7,49 \pm 3,26 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) gdje je raspon udjela BPA bio od  $3,73 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $12,03 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Rasponi masenih udjela BPA u sedimentu zaljeva u Jadranu širi su od raspona udjela BPA određenih u sedimentima zaljeva Masasachussets (SAD),<sup>71</sup> zaljeva Osaka (Japan),<sup>62</sup> i zaljevu Ulsan (Koreja).<sup>66</sup> Slični su rasponu vrijednosti udjela BPA određenih u sedimentima zaljeva Masan (Koreja)<sup>66</sup> i Tokijskog zaljeva (Japan)<sup>61</sup>, ali su ušli raspona određeni u sedimentima drugih zaljeva u Koreji i Japanu.<sup>60,65,67,69</sup> Svi su navedeni zaljevi pod velikim antropogenim pritiskom i u visoko su industrijaliziranim i urbanim regijama. Velike razlike u rasponima udjela BPA u sedimentima tih zaljeva upućuju na vjerojatnu ovisnost udjela BPA u sedimentu ne samo o stupnju antropogenog pritiska već i o drugim parametrima, npr. tipu sedimenta, udjelu organske tvari kao i eventualnom trenutnom donosu BPA u vodeni stupac odnosno u sediment.

U Bakarskom i Ka-telanskom zaljevu još postoji industrijska proizvodnja, ali njen stupanj aktivnosti značajno je niži od onog u zaljevima istraživanim u navedenim referencijama.<sup>60-69</sup> Više vrijednosti udjela BPA u Bakarskom i Ka-telanskom zaljevu mogu se objasniti većim donosom nepročišćenih komunalnih i industrijskih voda direktno u zaljev zbog nepostojanja kemijskih pročišćavanja i nedovoljne kanalizacijske mreže.

Na postajama otvorenog mora udjeli BPA u sedimentu bili su u rasponu 1,88 g kg<sup>-1</sup> do 8,07 g kg<sup>-1</sup> – to je najviši raspon udjela BPA određen u ovom istraživanju. Slični rasponi relativno niskih udjela BPA određeni su u sedimentima na obali zaljeva Osaka (Japan) i Istočnog kineskog mora.<sup>62,70</sup> To su područja pod izrazitim antropogenim pritiskom – to potvrđuje prethodnu pretpostavku o povezanosti udjela BPA i svojstava sedimenta te ovisnost udjela BPA o donosu.<sup>66,67</sup>

Postaje otvorenog mora udaljene su od industrijskih i komunalnih izvora zagađenja, nisu pod antropogenim pritiskom i velikih su dubina (preko 100 m) u usporedbi s ostalim postajama. Pojava BPA u sedimentu otvorenog mora može se objasniti donosom BPA izmjenom vodenih masa u Jabučkoj kotlini i Palagružkom pragu<sup>108</sup> ili kao posljedicu pomorskog transporta. Nadalje, postojanje BPA u sedimentu otvorenog mora moglo bi pripisati i smanjenoj razgradnji ovog spoja u uvjetima niske koncentracije kisika koji su ustanovljeni u sedimentu ovako dubokih postaja, a reflektiraju se kao negativan redoks potencijal sedimenta.<sup>109</sup>

U sedimentu postaja smještenih u blizini luka udjeli BPA bili su u rasponu od 1,63 g kg<sup>-1</sup> do 8,45 g kg<sup>-1</sup> uz izuzetak sedimenta prikupljenog ispred splitske luke u kojem je udio BPA bio 20,29 g kg<sup>-1</sup>. Raspon udjela BPA određen u sedimentima postaja u blizini ostalih luka u skladu je s rasponom određenim u sedimentima luke Halifax (Kanada)<sup>46</sup> i vrijednostima izmjerenim u sedimentima u lukama u Tiranjskoj.<sup>77</sup> Vrijednost određena u sedimentu postaje u blizini splitske luke odgovara udjelima BPA određenim u sedimentu na lokacijama pod većim antropogenim pritiskom.<sup>64</sup> Visoka varijabilnost udjela BPA u sedimentima ispred luka ide u prilog pretpostavci da udio BPA više ovisi o trenutnom donosu i stupnju razgradnje u vodenom stupcu ili u sedimentu, a manje o jačini antropogenog pritiska.

### 5.2.2. Vertikalna raspodjela BPA u sedimentu

Vertikalna raspodjela BPA u jezgrama sedimenata prikupljenih na području kanala, zaljeva, otvorenog mora i luka u Jadranskom moru na većini je postaja ukazala na povišene udjele BPA u površinskom sloju do 4 cm dubine i relativno ujednenu raspodjelu BPA u dubljim slojevima (Slike 33 do 36). Najviše su oscilacije u površinskom sloju zabilježene u sedimentu postaje KZ6 u Kaštelanskom zaljevu te u luci Ploče (Slika 36). Profil okarakteriziran niflom vrijednosti udjela BPA u površinskom sloju sedimenta u odnosu na dublje slojeve ustanovljen je na postaji OM2 u otvorenom moru i postaji KZ5 u istočnom dijelu Kaštelanskog zaljeva.

Koh i sur.<sup>67</sup> detektirali su BPA pronađen samo u površinskom sloju sedimenta – to upućuje na recentnije zagađenje s BPA. Peng i sur.<sup>68</sup> pronašli su BPA u sedimentnim slojevima datiranim od 1940.-tih godina te su kroz udjele BPA u sloju koji odgovara određenoj dekadi mogli pratiti trendove zagađenja. Isti su autori pokazali da se BPA trajno zadržava u sedimentu – to je u skladu s rezultatima istraživanja Yinga i sur.<sup>49</sup> prema kojima se u anaerobnim uvjetima BPA ne razgrađuje.

Jezgre uzete na postajama u Jadranskom moru nisu vremenski datirane, ali se iz podataka o brzini sedimentacije za Jadran (od 1,8 mm do 3,1 mm godišnje),<sup>110</sup> može pretpostaviti da zagađenje s BPA na istraživanim postajama u jezgrama od 10 cm dubine datira od 1960.-tih do 1980.-tih godina.

### 5.2.3. Vremenska raspodjela BPA u površinskom sedimentu

Analizom mjesečne raspodjele udjela BPA u sedimentu postaja KZ1-KZ4 (Slike 37 do 40) u Kaštelanskom zaljevu uzorkovanom tijekom 2001., 2002. i 2003. godine uočena je neujednaenost udjela u uzorcima skupljenim unutar pojedinog godišnjeg doba. Stoga je bilo relativno teško uočiti sezonski uzorak promjena udjela BPA kroz itavo istraživano razdoblje.

U sedimentu postaje KZ1 ustanovljen je porast udjela BPA tijekom proljeća 2001. godine kao i njihovo sniženje tijekom zime 2002. Na postajama KZ2 i KZ3 je, naprotiv, porast udjela BPA u sedimentu bio uočljiv u zimskim mjesecima 2002. godine, ali i u proljeće (svibanj) 2002. Zajedničko postajama KZ1, KZ2 i KZ3 bile su niske vrijednosti udjela BPA u

sedimentu zabilježene u srpnju. Za razliku od prethodnih postaja, na postaji KZ4 najviši je udio BPA u sedimentu zabilježen u kolovozu 2001. godine.

Za analizu sezonskih trendova u udjelima BPA u sedimentu uzorci skupljeni tijekom 2001. i 2002. godine podijeljeni su u dvije skupine: uzorke skupljene u hladnom razdoblju (od listopada 2001. do ofluka 2002.) i uzorke skupljene u toplom razdoblju (od travnja do rujna 2001.) Linearnom regresijom masenih udjela BPA određeni u tim uzorcima i vremena skupljanja sedimenta nije uočena ujednaeni sezonski trend promjena u udjelima BPA u sedimentu svih četiri postaje. Ovi su nalazi u suprotnosti s malobrojnim literaturnim podacima o sezonskoj raspodjeli BPA u sedimentima.<sup>64</sup>

Usporedbom masenih udjela BPA određeni u sedimentu uzorkovanom na postajama u Kaštelanskom zaljevu 2000. i 2014. godine, ustanovljen je značajan porast udjela BPA na postaji KZ1 (64 % viši udio BPA 2014. nego 2000. godine). dok se na postajama KZ2, KZ3 i KZ4 udjeli BPA u sedimentu nisu značajno promijenili. Usporedbom masenih udjela BPA u sedimentu postaja u lukama Tivat i Ploče te postaje otvorenog mora (OM3) određeni u uzorcima skupljenim 1999. i 2011. godine, uočeno je da su udjeli BPA u sedimentima skupljenim 2011. godine na postajama Tivat i PL viši za 49 %, a na postaji OM3 za 53 %. Međutim, uzme li se u obzir varijabilnost udjela BPA zabilježena u uzorcima sedimenta skupljenim jednom mjesečno tijekom trogodišnjeg razdoblja na postajama u Kaštelanskom zaljevu, relativno je teško procijeniti postoji li i kolika je akumulacija BPA u sedimentu.

### 5.3. BPA u suspendiranoj tvari

#### 5.3.1. Prostorna raspodjela

Prema literaturnim podacima, maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari u rasponu su od 5,6 g kg<sup>-1</sup> do 660 g kg<sup>-1</sup>, a udjeli BPA u uzorcima sedimenta prikupljenim na istim postajama kao i suspendirana tvar u rasponu su od ispod granice detekcije do 43 g kg<sup>-1</sup>.<sup>30,76,79</sup> Raspon udjela BPA u uzorcima suspendirane tvari prikupljenim na postajama u Kaštelanskom zaljevu (KZ1-KZ4) bio je od 1,84 g kg<sup>-1</sup> do 103,06 µg kg<sup>-1</sup>, a srednja vrijednost 13,75±17,26 µg kg<sup>-1</sup> – što je unutar raspona vrijednosti u navedenih u literaturi. U sedimentu su udjeli BPA bili značajno

nifi (od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $46,31 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) od udjela u suspendiranoj tvari –to je u skladu s literaturnim navodima.<sup>30,76,79</sup>

### 5.3.2. Sezonska raspodjela

Prikazi vremenske raspodjele masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari na postajama u Ka-telanskom zaljevu u razdoblju od 2000. do 2003. godine, ukazali su na visoku varijabilnost udjela unutar pojedinih godi-njih doba. Kako eventualni trendovi porasta ili sniženja udjela BPA u suspendiranoj tvari nisu bili vidljivi iz grafova vremenske raspodjele, (Slika 48), primijenjena je za analizu trendova linearna regresija masenih udjela BPA i vremena skupljanja uzoraka. U tu svrhu su uzorci suspendirane tvari skupljeni 2001./2002. godine podijeljeni u dvije skupine: uzorke skupljene u hladnom razdoblju od listopada 2001. do ožujka 2002. i uzorke skupljene toplom razdoblju od travnja do listopada 2001.

Na svim je postajama uo en trend porasta udjela BPA u suspendiranoj tvari u hladnom razdoblju. U toplijem razdoblju godine, me utim, ujedna eni trend promjena nije vidljiv, –to je dijelom posljedica nedostatnog broja analiziranih uzoraka, a dijelom izrazite varijabilnosti masenih udjela BPA u suspendiranoj tvari.

## 5.4. Odnos okolišnih parametara i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari

### 5.4.1. Korelacija masenih udjela BPA s veličinom čestica sedimenta

Da bi se ustanovila eventualna povezanost masenih udjela BPA u sedimentu i svojstava sedimenta na pojedinim postajama, maseni udjeli BPA korelirani su s udjelima –ljunka, pijeska i mulja. Zna ajna je korelacija ustanovljena izme u udjela BPA i udjela mulja u sedimentu postaja u Ka-telanskom zaljevu ( $r^2=0,86$ ) te na postajama otvorenog mora ( $r^2=0,77$ ), –to je u skladu s rezultatima objavljenima u literaturi.<sup>70</sup> Na postajama u lukama udio BPA u sedimentu nije korelirao ni s udjelom pijeska niti s udjelom mulja, –to se podudara s rezultatima sli nih istraflivanja provedenih u velikim zaljevima u Koreji.<sup>66,67</sup> Na

postajama u Bračkom kanalu korelacija između udjela BPA i pijeska u sedimentu nije bila statistički značajna, što je suprotno rezultatima istraživanja Shia i sur.<sup>70</sup>. Općenito se može zaključiti da na većini postaja u Jadranu udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelima pojedinih frakcija estica sedimenta različitih po veličini.

#### 5.4.2. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem organskog ugljika i organske tvari u sedimentu

Na postajama u Limskom kanalu ustanovljena je statistički značajna korelacija između masenih udjela BPA i organskog ugljika ( $r^2=0,64$ ) što se podudara s rezultatima Shia i sur.<sup>70</sup> Na postajama u Bračkom i Zadarskom kanalu kao ni na postajama u estuariju rijeke Krke udio BPA u sedimentu nije korelirao s udjelom organskog ugljika što je u skladu s rezultatima slika njih istraživanja objavljenim u literaturi.<sup>62</sup> Na postajama u Bakarskom zaljevu ustanovljena je statistički značajna korelacija između udjela BPA i udjela organskog ugljika u sedimentu, ( $r^2=0,93$ ), bolja od korelacije koju su našli Shi i sur. (2014).<sup>70</sup> Na postajama u Kaštelanskom zaljevu nije pronađena korelacija između udjela organske tvari i udjela BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari, što je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi.<sup>66,67</sup>

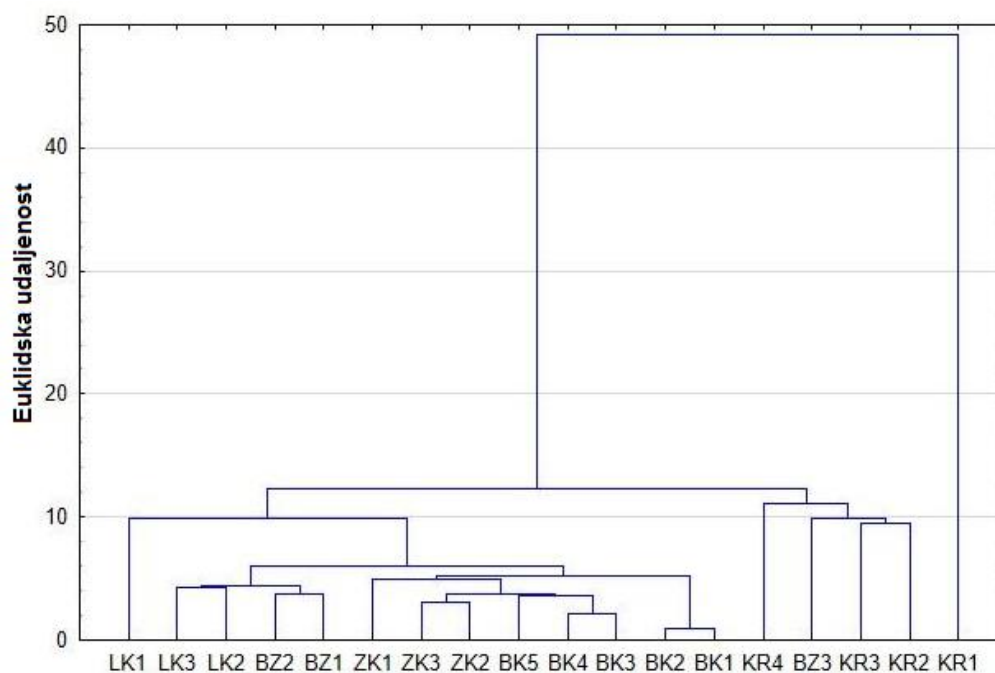
#### 5.4.3. Korelacija masenih udjela BPA sa sadržajem fosfora u sedimentu

U sedimentima istraživanih postaja korelacija između masenih udjela BPA i molaliteta fosfora bila je, ovisno o postaji, i pozitivna i negativna. Na postajama u Limskom kanalu je korelacija između molaliteta ukupnog fosfora i masenih udjela BPA u sedimentu bila negativna ( $r^2=0,77$ ), a na postajama u estuariju Krke pozitivna ( $r^2=0,82$ ).

#### 5.4.4. Rojna analiza rezultata

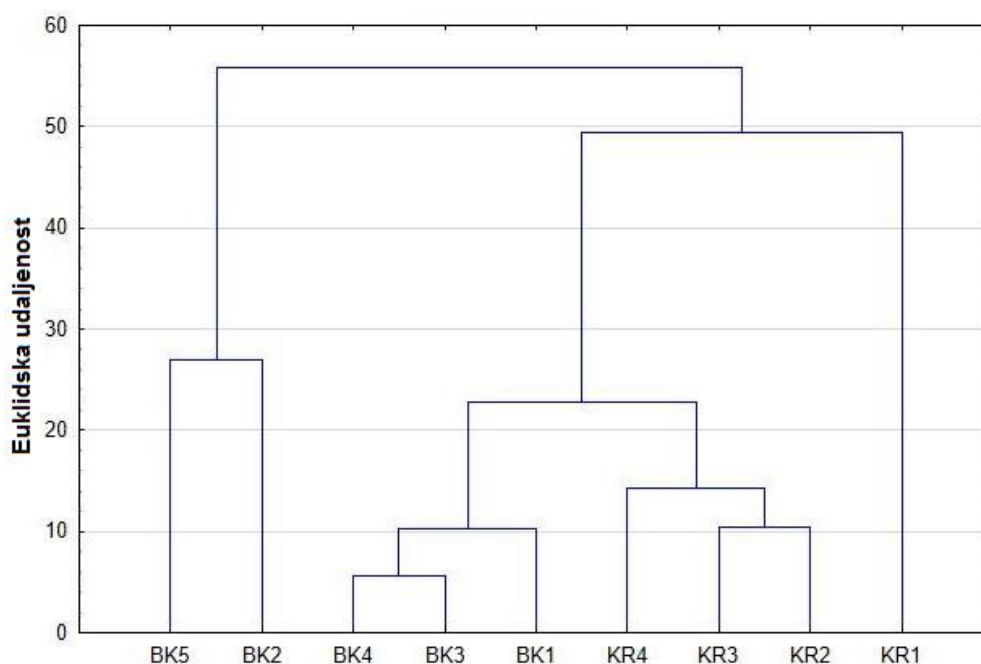
Za sedimente u kojima su određeni maseni udio organskog ugljika, molaliteti različitih oblika fosfora i maseni udio BPA napravljena je rojna analiza primjenom Euklidske udaljenosti. Statistička obrada podataka hijerarhijskom rojnom analizom izdvojila je postaju KR1 s

najvišim molalitetima ukupnog fosfora i masenim udjelima BPA u sedimentu kao i dvije skupine bitno različitih postaja: skupinu KR2, KR3 i KR4 s BZ3 s jedne strane i skupinu ostalih postaja (unutar koje su najveće razlike između postaje LK1 i postaje BK1 i BK2) s druge strane (Slika 50). Ove se skupine mogu objasniti razlikama u tipu sedimenta, iako te razlike nisu direktno uključene u rojnu analizu.



**Slika 50.** Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima između istraživanih postaja u kanalskim područjima (Limski, Zadarski i Brački kanal) te u estuariju Krke

Stoga su od navedenih postaja u drugi roj uzete postaje na kojima je određen i granulometrijski sastav sedimenta (postaje u Bračkom kanalu i postaje u estuariju Krke). Iz ovoga su roja (Slika 51) bolje vidljive bitno različite skupine postaja. Kao izrazito različite izdvojene su postaje KR1 te BK5 i BK2.



**Slika 51.** Dendrogram s normaliziranim euklidskim udaljenostima izme u istraflivanih postaja u Bra ko-splitskom kanalu i estuariju Krke (rojna analiza obuhva a granulometrijski sastav sedimenta, masene udjele BPA, molalitete razli itih oblika fosfora i masene udjele organskog ugljika u sedimentu)

Od postaja u Bra ko splitskom podru ju, sedimenti na postajama BK5 i BK2 imaju najvi-i udio pijeska i najvi-e masene udjele organskog ugljika i BPA. U sedimentu postaje KR1, koji je sitnozrnatog tipa, odre en je u ovom istraflivanju najvi-i maseni udio BPA i najvi-i molalitet ukupnog fosfora. Ova analiza upu uje na nepostojanje direktne veze izme u sitnozrnate frakcije u sedimentu i masenog udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije, a slijedom uobi ajene povezanosti izme u udjela organske tvari, organskog ugljika, fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno druk ije porijeklo spoja BPA i njegova kemija u sedimentu koja je bitno razli ita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.



## § 6. ZAKLJUČAK

U ovom je istraživanju BPA detektiran i određen u svim uzorcima sedimenta prikupljenog na 35 postaja u Jadranu i suspendirane tvari prikupljene na postajama u Ka-telanskom zaljevu. Maseni udjeli BPA u površinskom sloju sedimenta bili su u rasponu od  $1,05 \text{ g kg}^{-1}$  do  $69,99 \text{ g kg}^{-1}$  –to je niže od raspona objavljenih u svjetskoj literaturi. Maseni udjeli BPA u jezgrama sedimenta bili su u rasponu vrijednosti određenih za površinske sedimente.

Maseni udjeli BPA u suspendiranoj tvari prikupljenoj na postajama u Ka-telanskom zaljevu bili su u rasponu od  $1,84 \text{ g kg}^{-1}$  do  $103,06 \text{ g kg}^{-1}$ . Taj je raspon širi od raspona masenih udjela BPA u sedimentu prikupljenom na istim postajama, ali je uži od raspona objavljenih u svjetskoj literaturi.

Na postajama koje su bliske gradovima i većim naseljima ustanovljen je veći maseni udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari –to upućuje na zaključak da će na postajama pod većim antropogenim pritiskom i udio BPA u sedimentu i suspendiranoj tvari biti veći.

Kako su u sedimentu postaja u kanalskim područjima, otvorenog mora i luka, maseni udjeli BPA bili relativno niski, ali u rasponu udjela određenih u morskim sedimentima na različitim lokacijama u svijetu izloženim visokom antropogenom pritisku, pretpostavka je da raspodjela masenih udjela BPA ne ovisi samo o jačini antropogenog pritiska već da na nju utječe i trenutni donos te brzina razgradnje BPA u vodenom stupcu i sedimentu.

Korelacijom masenih udjela BPA i svojstava sedimenata nije utvrđena njihova općenita povezanost na svim istraživanim postajama. Međutim, klasterom analizom podataka dostupnih za sedimente na pojedinim postajama, izdvojene su skupine postaja s visokim udjelima BPA i organskog ugljika te visokim molalitetom fosfora u sedimentu. Klaster analizom, koja je obuhvatila i podatke o granulometrijskom sastavu sedimenta na pojedinim postajama utvrđeno je da ne postoji direktna veza između sitnozrnate frakcije u sedimentu i masenog udjela BPA, kako je bilo pretpostavljeno u hipotezi disertacije slijedom uobičajene povezanosti između udjela organske tvari i organskog ugljika, molaliteta fosfora i frakcije silta ili gline. Razlog je vjerojatno potpuno drukčije porijeklo BPA i njegova kemija u sedimentu koja je bitno različita od ciklusa biogenih elemenata u morskom ekosustavu.

Istraživanjem nije potvrđena hipoteza da je povećana uporaba polikarbonatnih spojeva kroz duže razdoblje uzrokovala povećanje udjela BPA u sedimentu. Mogući razlozi su visoka

varijabilnost udjela BPA ustanovljena u sedimentima skupljanim tijekom istraflivanja jednom mjesecno, kao i kemijske osobine BPA, primjerice brzina razgradnje spoja u vodenom stupcu i sedimentu.

Rezultati su potvrdili hipotezu da su u jezgrama sedimenta maseni udjeli BPA najviši u površinskom sloju te da je udio BPA u suspendiranoj tvari viši nego u sedimentu. Potvrđena je i hipoteza da su maseni udjeli BPA u sedimentu viši u područjima pod izraženim antropogenim utjecajem. Nije potvrđena hipoteza o pozitivnoj korelaciji između masenih udjela BPA, organske tvari i organskog ugljika u sedimentu i suspendiranoj tvari.

## § 7. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

<b>AP</b>	anorganski fosfor
<b>BPA</b>	bisfenol A
<b><i>c</i></b>	koncentracija
<b>Corg</b>	organski ugljik
<b>EFSA</b>	European Food Safety Agency
<b><math>K_{oc}</math></b>	koeficijent razdjeljenja organski ugljik voda
<b><math>K_{ow}</math></b>	koeficijent razdjeljenja oktanol - voda
<b><math>K_s</math></b>	koeficijent sorpcije
<b><i>m</i></b>	masa
<b><math>M_r</math></b>	molekulska masa
<b>OP</b>	organski fosfor
<b>OT</b>	organska tvar
<b><math>pK_a</math></b>	konstanta disocijacije
<b>s.t.</b>	suha tvar
<b>TP</b>	ukupni fosfor
<b><i>V</i></b>	volumen
<b><i>w</i></b>	maseni udio
<b>WFD</b>	Water Framework Directive
<b>ZERP</b>	za-ti eni ekonomsko - ribolovni pojas

## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. T. Zincke, *Justus Leibigs Ann. Chemie* **343** (1905) 75699.
2. S. A. Vogel, *Am. J. Public Health* **99** (2009) 5596566.
3. W. T. Tsai, *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **24** (2006) 2256255.
4. A. Krishnan, P. Stathis i S. Permuth, *Endocrinology* **132** (1993) 227962286.
5. D. A. Crain, M. Eriksen, T. Iguchi, S. Jobling, H. Laufer, G. A. LeBlanc i L. J. Guillette, *Reprod. Toxicol.* **24** (2007) 2256239.
6. J. R. Rochester, *Reprod. Toxicol.* **42** (2013) 1326155.
7. C. Staples, P. Dome, G. Klecka, S. T. Oblock i L. R. Harris, *Chemosphere* **36** (1998) 214962173.
8. M. Williams (ur.), *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, New Jersey, 2006, str. 870.
9. R. J. Lewis, S. Hawley, *Condensed Chemical Dictionary*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2007, str. 442.
10. I. Cousins, C. Staples i D. M. Klecka, *Hum. Ecol. Risk Assess.* **8** (2002) 110761135.
11. C. Hansch, A. Leo i D. Hoekman, *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, American Chemical Society, Washington DC, 1995, str. 189.
12. D. R. Lide i G. W. A. Milne. (ur.), *Handbook of Data on Organic Compounds*. Vol. 1, CRC Press Inc., Boca Raton, 1994, str. 789.
13. J. Simal Gandara, *J. Chromatogr. Sci.* **31** (1993).

14. [mcgroup.co.uk/news/20131108/bpa-Production-Grew-372000-Tonnes.html](http://mcgroup.co.uk/news/20131108/bpa-Production-Grew-372000-Tonnes.html) (preuzeto 23.03.2015.).
15. Izvještaj „*European Union Risk Assessment Report*“, European Commission , Brussels, 2010.
16. [www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA%20applications.pdf](http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA%20applications.pdf) (preuzeto 12.11.2014.).
17. [www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol.htm](http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol.htm) (preuzeto 22.01.2015.).
18. [europa.eu/rapid/press-release\\_IP-11-664\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-664_en.htm) (preuzeto 31.03.2015.).
19. [eur-Lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=OJ:JOL\\_2014\\_183\\_R\\_0009](http://eur-Lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=OJ:JOL_2014_183_R_0009) (preuzeto 15.03.2015.).
20. [www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/bpa\\_action\\_plan.pdf](http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/bpa_action_plan.pdf) (preuzeto 01.12.2014.).
21. [eur-Lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52011SC1544](http://eur-Lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52011SC1544) (preuzeto 12.03.2015.).
22. E. C. Dodds i W. Lawson, *Nature* **137** (1936) 996-996.
23. Izvještaj „*European Union Risk Assessment Report*“, European Commission , Brussels, 2008.
24. J. A. Brotons, M. F. Olea-Serrano, M. Villalobos, V. Pedraza i N. Olea, *Environ. Health Perspect.* **103** (1995) 608-612.
25. C. Brede, P. Fjeldal, I. Skjevrak i H. Herikstad, *Food Addit. Contam.* **20** (2003) 684-689.
26. E. J. Hoekstra i C. Simoneau, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **53** (2013) 386-402.
27. S. Flint, T. Markle, S. Thompson i E. Wallace, *J. Environ. Manage.* **104** (2012) 19-34.

28. M. Salapasidou, C. Samara i D. Voutsas, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 372063729.
29. J. Sajiki i J. Yonekubo, *Chemosphere* **55** (2004), 8616867.
30. A. Arditoglou i D. Voutsas, *Mar. Pollut. Bull.* **64** (2012), 244362452.
31. J. Ti-ljar, *Sedimentne Stijene*, <sup>TM</sup>olska knjiga, Zagreb, 1994.
32. C. K. Wentworth, *J. Geol.*, **30** (1922) 3776392.
33. Y. Ran, K. Sun, B. Xing i C. Shen, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73** (2009) 351.
34. X. Xu, Y. Wang i X. Li, *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **43** (2008) 2396246.
35. K. Sun, J. Jin, B. Gao, Z. Zhang, Z. Wang, Z. Pan, D. Xu i Y. Zhao, *Chemosphere* **88** (2012) 5776583.
36. G. Zeng, C. Zhang, G. Huang, J. Yu, Q. Wang, J. Li, B. Xi i H. Liu, *Chemosphere* **65** (2006) 149061499.
37. G. Cornelissen, O. Gustafsson, T. D. Bucheli, M T. O Jonker, A. A Koelmans i P. C. M van Noort, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 688166895.
38. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Concentrations of Nonylphenol and Bisphenol A in the Okinawa Island using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, 10th International Coral Reef Symposium, Okinawa, 2006*, Zbornik radova str. 8106818.
39. G. G. Ying, R. S. Kookana i P. Dillon, *Water Res.* **37** (2003) 378563791.
40. O. Heemken, H. Reincke, B. Stachel i N. Theobald, *Chemosphere* **45** (2001) 2456259.
41. G. Fent, W. J. Hein, M. J. Moendel i R. Kubiak, *Chemosphere* **51** (2003) 7356746.
42. W. L. Sun, J. R. Ni, K. C. O'Brien, P. P. Hao i L. Y. Sun, *Water, Air, Soil Pollut.* **167** (2005) 3536364.

43. C. Tian, J. T. Wang i X. L. Song, *Water. Air. Soil Pollut.* **199** (2009) 3016310.
44. J. Li, B. Zhou, J. Shao, Q. Yang, Y. Liu i W.Cai, *Chemosphere* **68** (2007) 129861303.
45. G. Funakoshi i S. Kasuya, *Chemosphere* **75** (2009) 4916497.
46. B. Robinson i J. Hui, *Environ. Toxicol. Chem.* **28** (2009) 18625.
47. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 1516166.
48. S. Miserocchi, J. Faganeli, V. Balboni, S. Heussner, A. Monaco i P. Kerherve, *Org. Geochem.* **30** (1999) 4116421.
49. G. G. Ying i R. S. Kookana, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 125661260.
50. P. B. Dorn, C. S. Chou i J. J. Gentempo, *Chemosphere*, **16** (1987) 150161507.
51. M. Ike, C. S. Jin i M. Fujita, *Water Sci. Technol.* **42** (2000) 31638.
52. G. M. Klecka, S. J. Gonsior, R. J. West, P. A. Goodwin i D. A. Markham, *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (2001) 272562735.
53. J. H. Kang i F. Kondo *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **43** (2002) 2656269.
54. J. H. Kang, D. Asai i Y. Katayama, *Crit. Rev. Toxicol.* **37** (2007) 6076625.
55. J. H. Kang i F. Kondo, *Chemosphere* **60** (2005) 128861292.
56. Z. Peng, F. Wu i N. Deng, *Environ. Pollut.* **144** (2006) 8406846.
57. B. J. Robinson i J. Hellou, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 571365718.
58. K. Morohoshi, F. Shiraishi, Y. Oshima, T. Koda, N. Nakajima, J. S. Edmonds i M. Morita, *Environ. Toxicol. Chem.* **22** (2003) 227562279.

59. N. Nakajima, T. Teramoto, F. Kasai, T. Sano, M. Tamaoki, M. Aono, A. Kubo, H. Kamada, Y. Azumi i H. Saji, *Chemosphere* **69** (2007) 9346941.
60. S. Hashimoto, Y. Akatsuka, R. Kurihara, S. Matsuoka, M. Nakatsukuri, Y. Kurokawa, Y. Tani i S. Kawai, *Environ. Toxicol. Chem.* **24** (2005), 158761593.
61. S. Hashimoto, A. Horiuchi, T. Yoshimoto, M. Nakao, H. Omura, Y. Kato, H. Tanaka i K. Kannan, J. P. Giesy, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **48** (2005) 2096216.
62. J. Koyama, A. Kitoh, M. Nakai, K. Kohno, H. Tanaka i S. Uno, *Water. Air. Soil Pollut.* **224** (2013).
63. H. Kawahata, H. Ohta, M. Inoue i A. Suzuki, *Chemosphere* **55** (2004) 151961527.
64. Y. Kitada, H. Kawahata, A. Suzuki i T. Oomori, *Chemosphere* **71** (2008) 2082-2090.
65. J. S. Khim, K. Kannan, D. L. Villeneuve, C. H. Koh i J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 419964205.
66. J. S. Khim, K. T. Lee, K. Kannan, D. L. Villeneuve, J. P. Giesy i C. H. Koh, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **40** (2001) 1416150.
67. C. H. Koh, J. S. Khim, D. L. Villeneuve, K. Kannan i J. P. Giesy, *Environ. Pollut.* **142** (2006) 39647.
68. X. Peng, Z. Wang, Mai, B. F. Chen, S. Chen, J. Tan, Y. Yu, C. Tang, K. Li, G. Zhang i C. Yang, *Sci. Total Environ.* **384** (2007) 3936400.
69. X. Zhang, Q. Li, G. Li, Z. Wang i C. Yan, *Mar. Pollut. Bull.* **58** (2009) 121061216.
70. J. Shi, X. Liu, Q. Chen i H. Zhang, *Chemosphere* **111** (2014) 3366343.
71. J. D. Stuart, C. P. Capulong, K. D. Launer i X. Pan, *J. Chromatogr. A* **1079** (2005) 1366145.
72. U. Bolz, H. Hagenmaier i W. Körner, *Environ. Pollut.* **115** (2001) 2916301.



73. H. Fromme, T. Kuchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller i A. Wenzel, *Water Res.* **36** (2002) 142961438.
74. B. Stachel, E. Jantzen, W. Knoth, F. Krüger, P. Lepom, M. Oetken, H. Reincke, G. Sawal, R. Schwartz i S. Uhlig, *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **40** (2005) 2656287.
75. B. Stachel, U. Ehrhorn, O.P. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal i N. Theobald, *Environ. Pollut.* **124** (2003) 4976507.
76. A. D. Vethaak, J. Lahr, S. M. Schrap, A. C. Belfroid, G. B. J. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A. S. Bulder, G. C. M. Grinwis, R. V. Kuiper, J. Legler, T. A. J. Murk, W. Peijnenburg, H. J. M. Verhaar i P. de Voogt, *Chemosphere* **59** (2005) 5116524.
77. M. Petrovic i D. Barcelo, *J. AOAC Int.* **84** (2001) 107461085.
78. P. Guerra, E. Eljarrat, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.* **397** (2010) 281762824.
79. L. Patrolecco, S. Capri, S. De Angelis, R. Pagnotta, S. Polesello i S. Valsecchi, *Water. Air. Soil Pollut.* **172** (2006) 1516166.
80. G. Pojana, A. Gomiero, N. Jonkers i A. Marcomini, *Environ. Int.* **33** (2007) 9296936.
81. N. Leder i M. Orli, *Ann. Geophys.* **22** (2004) 144961464.
82. Izvještaj šSustavno ispitivanje kakvoće prijelaznih i priobalnih voda u 2012. i 2013. godiniš, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2014.
83. A. Strmac. Određivanje granulometri kog sastava tla areometarskom metodom po A. Casagrande-u. *Građevinar* **4** (1952) 23638.
84. R. L. Folk, *J. Geol.* **62** (1954) 3446359.
85. D. Bogner, *Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjevernojadranskog Hrvatskog šelfa*. Doktorski rad, Prirodoslovno-matemati ki fakultet, Sveu ili-te u Zagrebu, 2001. str. 85-87.

- 
86. H. Ujiie, Y. Hatakeyama, X. X. Gu, S. Yamamoto, R. Ishiwatari i L. Maeda, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **165** (2001) 1296140.
87. K. I. Aspila, H. Agemian i A. S. Chau, *Analyst* **101** (1976) 1876197.
88. S. Matijević, D. Bogner, M. Morović, V. Tišina i B. Grbec, *Fresenius Environ. Bull.* **17** (2008) 176361772.
89. L. Tomaldin, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **9** (2000) 1616174.
90. J. Faganeli, J. Pezdić, B. Ogorelec, M. Misic i M. Najdek, *Cont. Shelf Res.* **14** (1994) 3656384.
91. S. Matijević, G. Ku-pili, Z. Kljaković-Ga-pić i D. Bogner, *Mar. Pollut. Bull.* **56** (2008) 5356548.
92. R. A. Berner i D. E. Canfield, *Am. J. Sci.*, **289** (1989) 3336361.
93. P. N. Froelich, M. L. Bender i N. A. Luedtke, *Am. J. Sci.*, **282** (1982) 4746511.
94. T. J. Algeo i E. Ingall, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **256** (2007) 1306155.
95. M. Najdek, A. Travizi, D. Bogner i M. Blazina, *Fresenius Environ. Bull.* **16** (2007) 7846791.
96. S. Matijević, G. Ku-pili, Z. Kljaković-Ga-pić, N. Krstulović, N. Bojani i D. Bogner, *Utjecaj podmorskog ispusta otpadnih voda na vodeni stupac i sediment u srednjem Jadranu*, 5. Hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem: Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, Opatija, 2011, str. 6556663.
97. S. Matijević, G. Ku-pili i A. Bari, *Fresenius Environ. Bull.* **15** (2006) 105861063.
98. A. Bari, G. Ku-pili i S. Matijević, *Hydrobiologia* **475-476** (2002) 1516159.
99. M. Ninčević, *Udio različitih veličinskih kategorija fitoplanktona u biomasi i primarnoj proizvodnji srednjeg Jadrana*, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1996., str. 68-71.

- 
100. T. Dolenc, J. Faganeli i S. Pirc, *Geol. Croat.* **51** (1998) 59673.
101. I. Ujevi , N. Odflak i A. Bari , *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 1836189.
102. S. Matijevi , G. Ku-pili , M. Morovi i B. Grbec, *Acta Adriat.* **50** (2009) 59676.
103. D. Soto i F. Norambuena, *J. Appl. Ichthyol.* **20** (2004) 4936501.
104. I. Kalantzi i I. Karakassis, *Mar. Pollut. Bull.* **52** (2006) 4846493.
105. S. Matijevi , J. Bili , D. Ribi i i J. Dunatov, *Acta Adriat.* **53** (2012) 3996412.
106. I. Ujevi , Z. Kljakovi -Ga-pi i D. Bogner, *Acta Adriat.* **51** (2010) 79688.
107. G. Socal, A. Boldrin, F. Bianchi, G. Civitarese, A. De Lazzari, S. Rabitti, C. Totti i M. M. Turchetto, *J. Mar. Syst.* **20** (1999) 3816398.
108. I. Vilibi , S. Matijevi , J. Tpi i G. Ku-pili , *Biogeosciences* **9** (2012) 208562097.
109. S. Matijevi i D. Bogner, *Acta Adriat.* **49** (2008) 1656184.
110. B. Petrinc, Z. Frani , N. Ilijani , S. Miko, M. Ttrok i B. Smodi-, *Radiat. Prot. Dosimetry* **151** (2012) 1026111.

## § 9. ŽIVOTOPIS

Ivana Anđelić rođena je 24. prosinca 1975. godine u Splitu. Osnovnu i srednju školu (Prirodoslovno - matematičku gimnaziju) završila je u Splitu. Studij biologije i kemije (profesorski smjer) na Fakultetu prirodoslovno - matematičkih znanosti i odgojnih područja u Splitu, upisala je 1995. godine. 2001. godine obranila je diplomski rad pod naslovom *Škloniranje gena za alkalnu fosfatazu*, mentor prof. dr. sc. Maja Pavela-Vranić. Od 2001. do 2006. godine bila je zaposlena na Institutu Ruđer Bošković kao znanstveni novak kod prof. dr. sc. Ante Graovca. Od 2006. godine zaposlena je kao asistent na Prirodoslovno - matematičkom fakultetu u Splitu gdje sudjeluje u izvođenju nastave iz Praktikuma iz opće kemije i Praktikuma iz anorganske kemije. Doktorsku disertaciju pod naslovom *Raspodjela bisfenola A u sedimentu i suspendiranoj tvari Jadranskog mora*, mentorice dr. sc. Slavica Matijević i dr. sc. Ivana Ujević, izradila je na Institutu za oceanografiju i ribarstvo u Splitu.

### Popis znanstvenih publikacija:

1. Anđelić, Ivana; Matijević, Slavica; Ujević, Ivana. Preliminary investigation of bisphenol A in sediments and suspended matter in Kaštela Bay (Adriatic Sea, Croatia). *Acta Adriatica*. 56 (2015); rad prihvaćen za objavu.
2. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Gutman, Ivan; Vukićević, Damir; Graovac, Ante. Vindicating the Pauling-bond-order concept. *Chemical Physics Letters*. 427 (2006); 418-420.
3. Graovac, Ante; Gutman, Ivan; John, Peter E.; Vidović, Dužica; Vlah, Ivana. On Statistics of Graph Energy. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 56a (2001); 307-311.

### Sažeci u zbornicima skupova:

1. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Vukićević, Damir; Graovac, Ante; Gutman, Ivan. On Fries and Clar Structures in Predicting Resonance Energies of Benzenoids. MATH/CHEM/COMP 2008 / Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2008. 29-29

2. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Gutman, Ivan; Vukićević, Damir; Graovac Ante.  
Vindicating the Pólya bond-order concept. Book of Abstracts Brijuni Conference Imaging in Space and Time 2006.
3. Anđelić, Ivana; Vukićević, Damir; Graovac, Ante.  
Algebarske Kekuleove strukture i redovi veza u benzenoidima. XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - knjiga sažetaka / Zagreb : Hrvatsko društvo Kemija u industriji, 2005. 223-223.
4. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Graovac, Ante; Gutman, Ivan.  
Algebraic Kekulé structures and bond orders in benzenoids. 1st South Eastern European Workshop on Practical Approaches to Computational Biology. Zagreb: Ruđer Bošković, 2005. 37
5. Sedlar, Jelena; Anđelić, Ivana; Vukićević, Damir; Grovac, Ante; Gutman, Ivan.  
Algebraic Kekulé structures and bond orders in benzenoids. Book of Abstracts MATH/CHEM/COMP 2005. Zagreb: Ruđer Bošković Institute, 2005. 67.
6. Bućević-Popović, Viljemka; Orhanović, Stjepan; Vlah, Ivana; Mrković, Simona; Vujaklija, Dušica; Gamulin, Vera; Pavela-Vranić, Maja. Cloning and site-directed mutagenesis of alkaline phosphatase from E. coli. 1. hrvatski kongres za molekularne bioznanosti uz međunarodno sudjelovanje: knjiga, Zagreb: Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2002. 127-127.